



Ana Sofia Pedro Leal

Licenciatura em Conservação e Restauro

Estudo da Tecnologia de Produção dos Azulejos Hispano-Mouriscos

Colecção de Azulejos Hispano-Mouriscos do Museu do Teatro Romano de Lisboa

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientadora: Doutora Vânia Solange Muralha, Investigadora
da Vicarte, Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadores: Doutora Sílvia Raquel Moraes Pereira,
Investigadora no LNEC, Laboratório Nacional
de Engenharia Civil
Mestre Susana Xavier Coentro, Doutoranda,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria João Seixas de Melo

Arguente: Prof. Doutor João Paulo Pereira de Freitas Coroado

Vogais: Prof. Doutora Vânia Solange Muralha

Doutora Sílvia Raquel Moraes Pereira

Mestre (Doutoranda) Susana Xavier Coentro



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro 2014

Em primeiro lugar, quero agradecer à minha orientadora Doutora Vânia Muralha, a forma como tornou possível a concretização deste estudo, inserido no projecto de investigação da qual é coordenadora. Ao apoio prestado, incentivo e ensinamento transmitido no desenrolar do trabalho e na execução das análises de μ -Raman.

Às minhas co-orientadoras, Doutora Sílvia Pereira e Dr.^a Susana Coentro, agradeço todo o acompanhamento prestado, o interesse demonstrado e a transmissão de conhecimento. Em especial à Doutora Sílvia Pereira, que coordenou o estudo de caracterização física desenvolvido no LNEC.

Ao Museu da Cidade, concretamente à Dr.^a Lúcia Fernandes, arqueóloga, agradeço a prontidão e simpatia no decorrer de reuniões e a bibliografia disponibilizada. Sobretudo a cedência das amostras de azulejos Hispano-Mouriscos do espólio do Museu do Teatro Romano de Lisboa, que tornaram possível a realização deste estudo.

Ao Dr.^o Luís Cerqueira do ITN, agradeço o apoio prestado com o desenvolvimento das análises de μ -PIXE. O pronto esclarecimento de dúvidas e transmissão de conhecimentos. Sobretudo por tornar possível a participação deste trabalho no congresso internacional (ICNMAT2014), em Itália, com um poster.

À fábrica Sant'Anna de Lisboa, agradeço a cedência de algumas argilas da região de Lisboa (Benfica), argilas raras nos dias de hoje. Só desta forma, foi possível concretizar o plano experimental no desenvolvimento de reproduções de corpo cerâmico.

Agradeço às pessoas no LNEC, que de alguma forma participaram no desenvolvimento deste trabalho: o Engenheiro João Manuel Mimoso, Dr.^a Dória Rodrigues Costa e Dr.^a Lurdes Esteves, em algumas conversas de esclarecimento de dúvidas e perspectivas de abordagem do assunto; O sr.^o Luís Nunes na execução técnica de algumas análises.

Ao departamento de Ciências da Terra da FCT-UNL, agradeço todo o apoio laboratorial, em especial ao prof. António Galhano, na forma como me acolheu e prontamente mostrou interesse pelo trabalho.

Agradeço ao centro de investigação HÉRCULES, à Dr.^a Teresa Faria pela contribuição com as análises de difracção de Raio-X e de SEM-EDS.

Um obrigado à D.Cremilde do VICARTE e D. Ana Maria, no apoio logístico. Também à D. Rosário Duarte da biblioteca da FCT-UNL, o apoio na pesquisa bibliográfica.

A todos os amigos e colegas que de alguma forma contribuíram para o desenrolar deste estudo, com a partilha de ideias, motivações e conhecimentos.

Para finalizar, e com o maior dos agradecimentos, deixo uma referência especial ao apoio prestado pelos meus pais, que tornaram possível a concretização deste Mestrado.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se um conjunto de fragmentos de azulejos Hispano-Mouriscos, pertencentes ao espólio do Museu do Teatro Romano de Lisboa (TRL) em contexto arqueológico. O objectivo principal foi caracterizar química, física e morfológicamente, os vidrados e o corpo cerâmico destes azulejos para determinar a tecnologia de produção, e reproduzir um corpo cerâmico e vidrado estanífero branco. Foram testados dois procedimentos de cozedura (mono-cozedura e dupla-cozedura) para avaliar o efeito na interface vidrado-corpo cerâmico.

Na caracterização química dos vidrados de diferentes tipologias (aresta, corda-seca e plano), observou-se uma composição típica de vidrados estaníferos-plúmbicos, com PbO , SiO_2 e SnO_2 . As cores estão divididas em dois grupos distintos: brancos e azuis, opacos com maior teor de SnO_2 , (4-11%(m/m)) e os restantes, âmbar, verde e castanho, com menor teor de SnO_2 (0,4-2%(m/m)). O corpo cerâmico, é típico de pastas calcíticas, SiO_2 (44-59%(m/m)), Al_2O_3 (11-14%(m/m)), CaO (16-28%(m/m)) e Fe_2O_3 (4-5%(m/m)), de cor creme/rosada. Em termos mineralógicos, estas pastas apresentam maioritariamente wollastenita, calcite, diópsido e plagióclases cálcicas. A nível morfológico, a zona de interface de espessura fina, apresenta cristais de feldspatos potássicos (KAlSi_3O_8) e diópsido ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$). Minerais típicos de temperaturas $\approx 1000^\circ\text{C}$. Na caracterização física, obtiveram-se valores de porosidade aberta entre 30-42%(v/v), distribuição bimodal de tamanho de poros, absorção máxima de água de 16-26%(m/m), coeficientes de capilaridade de 1,5-6,1($\text{Kg/m}^2/\text{h}^{1/2}$) e densidades reais de 2630-2800(kg/m^3) e aparentes 1620-1920(kg/m^3).

A caracterização física da reprodução do corpo cerâmico numa pasta calcítica com argilas locais (Lisboa) (90% Sant'Anna+5% Chamote+5% Areia), obteve valores de coeficiente de capilaridade, porosidade e teor máximo de água absorvida superiores às dos azulejos TRL, indicando possíveis diferenças no método de fabrico e/ou matérias-primas utilizadas. As características observadas na dupla cozedura desta chacota, 1000°C com vidrado estanífero (49%(m/m) PbO , 34%(m/m) SiO_2 , 11%(m/m) SnO_2 , 3%(m/m) K_2O , 3%(m/m) Na_2O), relativamente ao brilho e coesão do vidrado, mineralogia (diópsido e plagióclases cálcicas) e morfologia (homogeneidade e interface fina) são porém idênticas ao observado nos azulejos TRL.

DIVULGAÇÃO do TRABALHO

Do trabalho em causa resultou a seguinte comunicação:

Leal, A.S., Coentro, S., Pereira, S., Fernandes, L., Alves, L., Muralha, V.S.F.. "The collection of Hispano-Moresque tiles from the Museum of the Roman Theatre, in Lisboa: Chemical characterisation by μ -PIXE". International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications", Pádua, Itália, 6 a 11 Julho de 2014.

This work intends to study, a set of Hispano-Moresque tiles fragments, belonging to the Lisbon's Roman Theatre Museum collection (TRL), in archaeological context. Chemical, physical and morphological characterization of the glaze and ceramic body of these tiles was the main goal in order to determine the production technology, and based on these results; reproduce a ceramic body and white tin glaze.

At some stage in the chemical characterization of different types of glazes (aresta, "corda-seca" and flat) it was observed a typical composition of tin-lead glaze with PbO , SiO_2 e SnO_2 . Colors are divided into two distinct groups: white and blue, opaque with higher levels of SnO_2 (4-11%wt) and the rest, amber, green and brown, with a lower content of SnO_2 , (0,4-2%wt). The ceramic body is typical of calcite pastes, SiO_2 (44-59%wt), Al_2O_3 (11-14%wt), CaO (16-28%wt) e Fe_2O_3 (4-5%wt), cream color. In mineralogical terms, these pastes mainly contain wollastonite, calcite, diopside and calcic plagioclases. In morphological terms, the thin interface area shows K-feldspars crystals (KAlSi_3O_8) and diopside ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$). Typical minerals with temperatures of $\approx 1000^\circ\text{C}$. Through Physical characterization it was obtained values of 20-42%(v/v) open porosity, a bimodal pore size distribution, 2630-2800 kg/m^3 real density, 1620-1920 kg/m^3 , bulk density, 6-26%(wt) maximum water uptake and 1,5-6.1($\text{Kg/m}^2/\text{h}^{1/2}$) water absorption coefficient by capillarity.

In the ceramic body reproduction, using a calcite paste with local clays (Lisboa) (90% Sant'Anna+5% Chamote+5% sand) the capillarity coefficient, open porosity and maximum water uptaken values are higher then the ones observed for the TRL tiles. This can indicate the use of the different production procedure or raw materials. However, the observed characteristics in the double firing of this ceramic reproduction, at 1000°C with tin glaze (49%wt) PbO , (34%wt) SiO_2 , (11%wt) SnO_2 , (3%wt) K_2O , (3%wt) Na_2O , are identical to those seen in TRL tiles, with respect to brightness and cohesion of the glaze, mineralogy (diopside and calcic plagioclase) and morphology (homogeneity and thin interface).

1. Introdução.....	1
1.1. Objectivo da Pesquisa.....	1
1.2. Azulejos Hispano-Mouriscos – Origens e Tipologias.....	1
1.3. Tecnologia de vidro Hispano-Mourisco na Península Ibérica.....	2
1.4. Colecção de azulejos Hispano-Mouriscos do Teatro Romano de Lisboa.....	4
2. Procedimento Experimental / Metodologia	5
2.1. Amostras	5
2.2. Técnicas de observação e análise.....	5
2.2.1. Caracterização química e morfológica.....	5
2.2.2. Caracterização física.....	6
3. Caracterização da colecção de azulejos Hispano-Mouriscos.....	6
3.1. Composição química através da análise por μ -PIXE.....	6
3.1.1. Vidrado.....	6
3.1.2. Corpo cerâmico - Pastas.....	8
3.2. Caracterização morfológica e mineralógica.....	10
3.2.1. Vidrado.....	10
3.2.2. Corpo cerâmico - Pastas.....	12
3.3. Conclusões.....	14
3.4. Caracterização física	14
3.4.1. Porosidade aberta, densidade e distribuição do tamanho de poros.....	14
3.4.2. Coeficiente de absorção de água por capilaridade e capacidade de imbibição.....	16
3.4.3. Conclusões.....	17
4. Reproduções cerâmicas.....	17
4.1. Procedimento experimental / metodologia.....	17
4.1.1. Preparação das reproduções cerâmicas.....	17

4.1.1.1. Corpo cerâmico	17
4.1.1.2. Vidrado estanífero branco opaco.....	18
4.1.1.3. Reprodução cerâmica com vidrado estanífero branco.....	18
4.2. Caracterização das reproduções.....	18
4.2.1. Resultado da reprodução cerâmica.....	18
4.2.2. Caracterização química/morfológica e mineralógica.....	19
4.2.2.1. Corpo cerâmico-Pastas.....	19
4.2.2.2. Vidrado branco.....	20
4.2.2.3. Conclusões.....	22
4.2.3. Caracterização física.....	22
4.2.3.1. Porosidade aberta, densidade e distribuição do tamanho de poros.....	22
4.2.3.2. Coeficiente de absorção de água por capilaridade e capacidade de imbibição.....	23
4.2.3.3. Conclusões.....	24
5. Conclusões.....	25
5.1. Síntese de resultados.....	25
5.2. Vias de investigação.....	26
6. Bibliografia.....	27
Anexo I - Tipologia de azulejos Hispano-Mouriscos.....	31
Anexo II - Procedimento experimental / metodologia.....	33
Anexo III - Vidrados e pastas – M.O. e Lupa binocular.....	37
Anexo IV - Caracterização química e mineralógica.....	38
Anexo V - Procedimento experimental – Reproduções cerâmica.....	41
Anexo VI - Reproduções cerâmica - Análises.....	44

1.1. Objectivo da pesquisa

O presente trabalho, tem como objectivo a caracterização química e física de amostras representativas da colecção de azulejos Hispano-Mouriscos de Lisboa, do Museu do Teatro Romano de Lisboa (TRL) para compreender a tecnologia de produção aplicada. Com base nos resultados de caracterização é pretendido desenvolver um plano experimental para a reprodução de um corpo cerâmico (argilas naturais) e vidrado estanífero branco (frita, um vidro preparado e moído previamente, a aplicar sobre o corpo cerâmico). Através destas reproduções pretende-se compreender a tecnologia de produção empregue nos azulejos Hispano-Mouriscos, aplicando a variante de monocozedura e dupla cozedura da pasta cerâmica.

O estudo desenvolvido nesta tese, está inserido num projecto de investigação mais abrangente, “*Azulejaria Medieval em Portugal: um estudo de proveniência*” – REF: PTDC/CPC-EAT/4719/2012), cujo objectivo é caracterizar colecções de azulejos Hispano-Mouriscos presentes no território português e se possível determinar a proveniência das mesmas colecções.

1.2. Azulejos Hispano-Mouriscos – Origens e Tipologias

O termo *azulejo*, do árabe *azzelij*, designa uma peça composta por duas partes: um corpo cerâmico e um vidrado. O corpo cerâmico é um corpo poroso de composição variada que serve de base, com espessura variada, geralmente quadrado, denominado de chacota. Sobre o corpo cerâmico é aplicado o vidrado, um vidro (opaco ou transparente), que após a sua fusão, confere uma estrutura sólida e impermeável [1]. O azulejo permite criar incríveis padrões decorativos, sendo usado como elemento associado à arquitectura de revestimento de superfícies interiores ou exteriores ou como elemento decorativo isolado [2]. Os azulejos podem ser diferenciados pelo tipo de corpo cerâmico, vidrado, decoração e técnica de manufactura [3].

Os vidrados opacos, mais antigos, surgiram no Iraque cerca de 500 a.C. [4, 5]. O conhecimento sobre estes vidrados opacos estaníferos e as novas técnicas de produção de azulejos foram obtidos a partir do Próximo Oriente e surgem em centros de produção cerâmica na Península Ibérica [6], após a invasão árabe (entrada de alferes mouriscos), anterior ao séc. XI [1, 7, 8]. Os maiores centros de produção na Península Ibérica desta época são Toledo, Levante e Andaluzia, que se mantiveram mesmo após a conquista cristã [7, 8, 9]. As técnicas usadas na altura estão perpetuadas num dos primeiros tratados de cerâmica, de Abu'l Qasim, séc. XIII, escrito na Pérsia, que permaneceu até à actualidade [10, 11]. Os vidrados estaníferos, opacos implementados na Península Ibérica, constituem uma das bases da coloração e também um tipo de ornamentação com laços geométricos [6, 12]. Posteriormente, a fusão entre as técnicas mouriscas (Islâmicas) e a dos centros de produção cerâmicos cristãos, criaram um novo estilo decorativo, denominado “hispano-mourisco” [9]. Este equilíbrio é característico do período do baixo medieval [13], e pode ser identificado em três técnicas decorativas distintas (alicatado, corda-seca, aresta) (Anexo I) que recorrem às composições geométricas e fitomórficas. As cores características da azulejaria Hispano-Mourisca são, além do branco, o azul, o verde, o âmbar e o castanho [1]. A introdução de azulejos Hispano-Mouriscos em Portugal, nos finais do séc. XIV, deve-se às influências islâmicas e à importação deste tipo de azulejos, vindos, por exemplo de Sevilha para decorar o Palácio de Sintra sob o

reinado de D. Manuel [7, 14]. Portanto, dentro do contexto português, o património azulejar encontra grande dinâmica e é digno da nossa representação cultural. Contudo, poucos são os estudos de caracterização analítica deste tipo de azulejos.

1.3. A Tecnologia de produção Hispano-Mourisca na Península Ibérica

Para compreendermos a tecnologia de produção cerâmica é necessário referir a importância dos estudos analíticos de arqueometria na identificação da composição das matérias-primas, e/ou alteração das mesmas, a proveniência das peças, e o processo de manufactura [15, 16, 17, 18]. O que se entende por tecnologia de produção consiste nos procedimentos técnicos aplicados, tais como, temperatura, tempo de cozedura, composição (matérias-primas) das peças e o número de cozeduras. Estes são alguns dos parâmetros que vários estudos procuraram determinar, sobretudo, em cerâmica espanhola com base nas características do vitrado e corpo cerâmico, para distinguir épocas (Islâmico/Hispano-Mourisco, séc. X a XV) e centros de produção [12, 15, 17, 19, 23, 25, 27]. Um dos centros de produção cerâmica mais estudados durante o séc. XIII-XIV, é Paterna [24, 25, 31, 32]. Alguns destes estudos foram desenvolvidos principalmente por Molera et al., Pradell et al., Pérez-Arantegui et al. e Vendrell-Saz et al. [19, 20, 21, 22, 24, 26, 32, 33]. Na bibliografia existem poucos estudos sobre a tecnologia de produção e distinção de colecções aplicada em azulejos Hispano-Mouriscos. Em Portugal, existem dois artigos publicados, que têm como base, o estudo de azulejos Hispano-Mouriscos em contexto português, com a comparação entre colecções e centros de produção. O primeiro, visou a colecção de Santa Clara-a-Velha (SCV), Coimbra [29] e o outro, a colecção de Santo António da Charneca (SAC), embora só dois azulejos foram estudados [30].

Em termos químicos, os vitrados estaníferos de tipologia Islâmica e Hispano-Mouriscos, têm uma composição típica cujos óxidos maioritários são, SiO_2 - PbO (>90% m/m), e uns outros de menor quantidade (p.ex. SnO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O), que podem ser estabilizadores (p.ex. Al_2O_3) ou fundentes (p.ex. K_2O e Na_2O) [12, 21, 25]. Nestes vitrados o elemento opacificador é o óxido de estanho (SnO_2), que recristaliza após reacção do estanho metálico com o chumbo, formando o estanato de chumbo [25, 29, 30]. O estudo do tamanho e distribuição destes cristais (SnO_2) é um factor distintivo entre técnicas e centros de produção [9, 19, 23, 34]. Em geral, as partículas de SnO_2 apresentam tamanho nanométrico e são insolúveis no vidro plúmbico [6, 19, 23, 34]. A este elemento opacificador podem ser adicionados elementos cromóforos (óxidos de elementos de transição) que dão as diferentes cores de azul (CoO), verde (CuO), âmbar (Fe_2O_3) e castanho (MnO).

Com base em estudos comparativos de vitrados Islâmicos e Hispano-Mouriscos, (entre séc. X e XIV), de várias regiões da Península Ibérica, vamos tentar sumarizar os factores determinantes destas tecnologias [19, 29]. Os vitrados Islâmicos e Hispano-Mouriscos são caracterizados por dois tipos: plúmbicos transparentes e estaníferos opacos. Na época Islâmica era usada uma frita num vitrado transparente e aplicado numa dupla cozedura. Por exemplo, o vitrado transparente aplicado sob a forma de frita (vidro moído), analisado em Múrcia no séc. X, tem entre 50-60% m/m de PbO e 35-40% m/m de SiO_2 , sem SnO_2 , com os restantes elementos (< 5% m/m) [27]. A zona de interface, na dupla cozedura (primeiro a cozedura da pasta cerâmica e depois já com o vitrado aplicado), tem uma espessura fina, anteriormente ao séc. XIII. Os vitrados opacos, estaníferos eram produzidos, tanto na técnica Islâmica e Hispano-Mourisca, até ao séc. XIII, cujos teores de SnO_2 , são maiores para peças Islâmicas, entre 9-14% m/m , e

menores para a tecnologia Hispano-Mourisca [6, 19, 20, 21, 27, 29]. Após o séc. XIII, a frita cai em desuso, e os objectos cerâmicos são produzidos em monocozedura, uma simplificação do processo devido à massificação do produto na tecnologia Hispano-Mourisca [19, 29]. Portanto, no séc. XIV, os vidrados estaníferos, deixam de usar frita, algo revelado em estudos analíticos, através da distribuição heterogênea dos cristais de SnO_2 , com tamanho $>500\text{nm}$ [19, 29]. Um factor de grande relevância, observado nestes estudos, é a zona de interface, que é distinta entre a mono e dupla cozedura pela natureza dos cristais acumulados (morfologia) à temperatura aplicada [21, 26, 35, 36]. As cozeduras a altas temperaturas e lentas permitem um desenvolvimento de cristais (maior espessura de interface) com menor presença de bolhas (libertação de gases) resultantes da decomposição de carbonatos e matéria orgânica das matérias-primas usadas [19, 22, 28, 35]. O inverso é verificado para cozeduras a baixas temperaturas e rápidas [22, 35, 36]. As pastas depois de cozidas são mais estáveis, daí resulta a menor espessura da zona de interface, na dupla cozedura (p.ex. $5\text{-}10\mu\text{m}$) relativamente a uma monocozedura (p.ex. $30\text{-}40\mu\text{m}$) [19, 20, 21, 29, 35]. Alguns estudos sobre a interacção vidrado/chacota, revelam que durante a cozedura existe uma reacção de difusão/digestão, com migração de elementos, como K, Al, Ca, Fe, Si da pasta para o vidrado e vice-versa ou até serem arrastados pelas bolhas formadas [20, 21, 28, 29, 35, 37]. Geralmente, a difusão dos cristais é mais pronunciada no corpo cerâmico sem cozedura do que com uma cozedura prévia. Molera, et al., refere que o processo de cozedura usado na cerâmica Islâmica era realizado a temperaturas mais baixas e menor tempo relativamente às produções Islâmicas e Hispano-Mourisca do séc. XIV, devido também à evolução e dimensão dos fornos [19].

Tite et al., considera que após o séc. XI, começam a ser usadas pastas argilosas calcíticas, em detrimento das “pastas de pedra” [19]. As pastas calcíticas numa monocozedura têm uma forte reacção de interacção vidrado/chacota, e com a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , no interior da pasta, pode haver alteração da cor do vidrado (branco), não desejada. A cerâmica vidrada em pastas calcíticas (cor clara) com dupla cozedura apresenta vantagens devido à semelhante dilatação térmica, entre o vidrado e a pasta. Inclusive, tem um efeito de opacidade no vidrado (cor clara) [19, 22, 25, 33, 38]. As figura 1.1. e figura 1.2. apresentam as várias zonas de vidrado com as características determinantes da tecnologia de produção, o vidrado, o corpo cerâmico e a interface corpo cerâmico/vidrado com cristais.

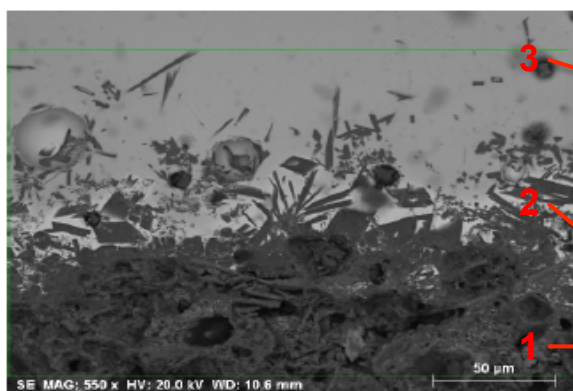


Fig. 1.1. Imagem de SEM- Inclusões da zona de interface de vidro púrpura [71]; Legenda: 1-corpo cerâmico; 2-interface; 3-vidrado.

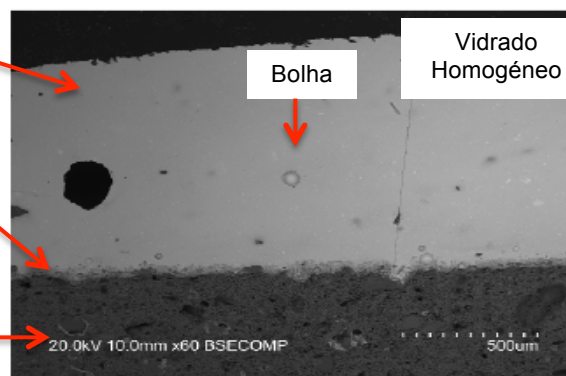


Fig. 1.2. Imagem de SEM- Vidrado de cor azul [71]; Legenda: 1-corpo cerâmico; 2-interface; 3-vidrado.

Portanto, a predominância de estudos analíticos em centros de produção cerâmicos, constituem padrões de referência característicos dessas regiões, determinantes na comparação entre colecções [15, 31, 39]. O facto de estudarmos peças provenientes de escavações arqueológicas, enterradas em diferentes tipos

de solos, requer alguns cuidados na análise de resultados analíticos, devido a contaminações e alterações das matérias-primas usadas na composição da peça cerâmica [31]. Concretamente, a presença de matéria-orgânica e sais, como carbonatos, sulfatos e fosfatos [31]. Outras análises que podemos fazer, nestes contextos, é uma caracterização física dos materiais cerâmicos, que permite obter informação complementar à obtida na caracterização química sobre o processo de fabrico e matérias utilizadas. Possibilita também a melhor compreensão do comportamento dos azulejos face às condições ambientais em que estão expostos (comportamento com água, expansibilidade) e o estado de degradação.

Uma forma alternativa/complementar de pesquisa da composição das matérias-primas, da tecnologia de produção usada nas peças cerâmicas e das contaminações consiste no desenvolvimento de um plano experimental, com a reprodução de vidrado e corpo cerâmico, segundo padrões característicos dos centros cerâmicos, e de diferentes cronologias. Partindo do uso de matérias-primas locais (argilas, areias) segundo receitas dos tratados cerâmicos quando existentes [3, 40, 41, 10, 71]. A reprodução cerâmica é sujeita a diferentes padrões de números de cozedura e temperaturas, na qual sofrem alterações químicas, mineralógicas e físicas, que através de técnicas analíticas e por comparação com os originais, permitem definir metodologias de produção em diferentes centros cerâmicos [8, 43, 44, 45, 46]. Um dos exemplos é o estudo de Molera et al., em que usa várias composições de vidrados plúmbicos transparentes, sobre vários tipos de corpos cerâmicos, cozidos num forno de atmosfera oxidante, a várias temperaturas [35]. Molera et al., num outro estudo reproduz um vidrado estanífero branco, para perceber a dinâmica dos cristais de SnO_2 , com a temperatura e a composição [34]. Contudo, não sabemos se todos estes parâmetros e medições referidos anteriormente, se aplicam desta forma também na azulejaria Hispano-Mourisca. No entanto, são factores de referência a ter em conta durante a análise e manufactura da reprodução do corpo cerâmico (pasta calcítica) e vidrado estanífero branco (frita) a desenvolver experimentalmente neste estudo.

1.4. Colecção de azulejos Hispano-Mouriscos do Museu do Teatro Romano de Lisboa

A colecção de azulejos Hispano-Mouriscos em estudo pertence ao espólio do Museu do Teatro Romano de Lisboa, (TRL) e foi encontrada em contexto de várias escavações arqueológicas que decorreram nas ruínas de Teatro Romano. Concretamente, estão associados às intervenções realizadas nos anos 2001, 2005-2006 e 2011, no interior de uma casa pós-pombalina (edifício de classe média do séc. XVIII) na Rua de S. Mamede. No entanto, os azulejos estão datados como anteriores ao séc. XVIII. Inclusive, a estratigrafia da sua localização corresponde ao período pré-terramoto (anterior a 1755), onde foram encontrados vários materiais de construção (argamassas, muros, etc.) e artefactos civilizacionais (ânforas, cerâmicas, vidros, etc.) com diferentes datações. Estes são relativos às constantes reurbanizações na zona da colina do Castelo de S. Jorge de Lisboa. Inclusive, parte dos materiais de construção do Teatro Romano de Lisboa (coluna, fustes, blocos de pedra) são reaproveitados e usados nas estruturas do edificado pós-terramoto (alicerces e paredes) desta zona. Anteriormente ao terramoto de 1755, Lisboa teve um imponente Teatro Romano, onde hoje existe o actual Museu do Teatro Romano de Lisboa. Os historiadores identificam a estrutura arquitectónica do Teatro Romano de Lisboa, característica do séc. I, no *Olisipo*, antiga Hispania. A cidade de Lisboa (*Felicitas Iulia Olisipo*), localizada no extremo ocidental do grande império Romano, beneficiou por conter o estuário Tagus, uma das principais rotas marítimas (maior rio da *Hispania*) [47, 48].

Esta colecção de azulejos é considerada ímpar, pelo facto de estar enquadrada na estratigrafia da envolvente do Teatro Romano de Lisboa, uma estrutura de grande interesse, e por representar um dos primeiros estudos de azulejos Hispano-Mouriscos da região de Lisboa [1]. Da colecção de azulejos Hispano-Mouriscos TRL, foram seleccionadas para este estudo 26 peças de várias técnicas decorativas (aresta, corda-seca e planos), e motivos geométricos/fitomórficos com vidrados plúmbicos/estaníferos de coloração branco, azul, verde, âmbar e castanho sobre um corpo cerâmico (chacota) de várias granulometrias e colorações (amarelo, laranja/rosa, vermelho), (Anexo III). A figura 1.3. apresenta alguns desses exemplares dos azulejos TRL, nas diferentes tipologias decorativas.

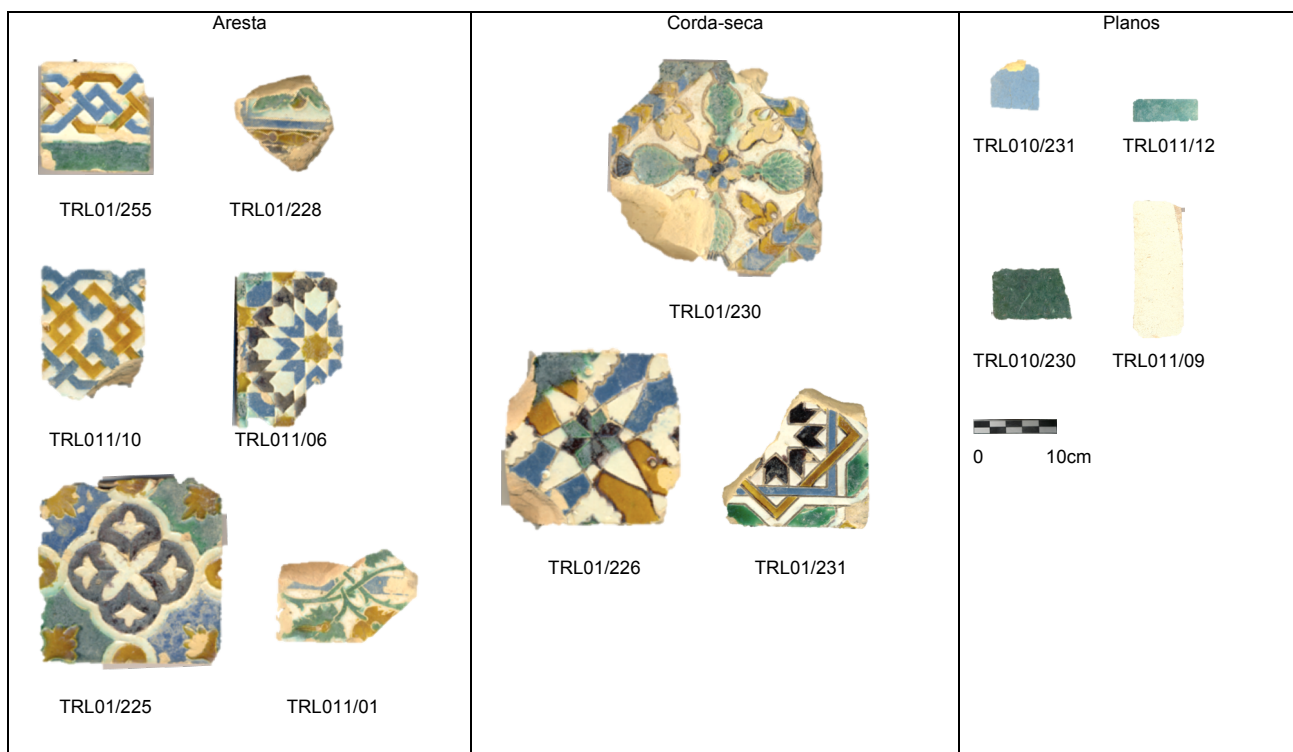


Fig. 1.3. – Exemplares de alguns dos azulejos TRL nas diferentes tipologias, estudados.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL / METODOLOGIA

2.1. Amostras

Os 26 fragmentos de azulejos Hispano-Mouriscos TRL, estudados, provêm de um contexto arqueológico na região de Lisboa. Esta colecção apresenta algum grau de degradação na superfície de vidrados devido à natureza dos solos onde estiveram enterrados. Porém, os vidrados e corpos cerâmicos estão em boas condições de conservação.

Nas secções polidas usadas para análises, todas as amostras foram preparadas através do corte de pequenas peças de amostras (3-5mm) e montadas numa resina epóxida comercial (Araldite 2020). Finalmente, as amostras foram polidas com lixas até 12000.

2.2. Técnicas de observação e análise

2.2.1. Caracterização química e morfológica

Para a caracterização química e morfológica aplicada nos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL, foram usadas várias metodologias analíticas, como a lupa binocular, microscópio óptico, microscópio electrónico de varrimento com microanálise de raio X (SEM-EDS), espectrometria de emissão de raios X induzida por partículas (μ -PIXE), micro-espectroscopia de μ -Raman e difracção de raios-X (DRX). Estas mesmas técnicas analíticas foram usadas também na caracterização química e morfológica das reproduções cerâmicas (frita estanífera branco e corpo cerâmico) desenvolvidos num plano experimental, apresentado no capítulo 4. A técnica analítica de micro-fluorescência de raios-X dispersiva de energias (μ -EDXRF), foi usada unicamente para caracterizar a argila local (Sant'Anna) da região de Lisboa, usada na reprodução cerâmica. As características de cada um dos métodos analíticos estão descritas em Anexo II.

2.2.2. Caracterização física

Para a caracterização física foram usadas várias metodologias analíticas, como a determinação da porosidade aberta e densidade, porometria por intrusão de mercúrio (MIP), determinação do coeficiente de absorção de água por capilaridade e capacidade de imbibição. As características de cada um dos métodos analíticos estão descritas em Anexo II.

3. CARACTERIZAÇÃO da COLECÇÃO de AZULEJOS HISPANO-MOURISCOS

3.1. Composição química através da análise por μ -PIXE

3.1.1. Vidrados

A tabela 3.1., contém os resultados da análise química dos vidrados da colecção TRL, obtidos por μ -PIXE. Os resultados são apresentados em óxidos, expressos em fracções de massa relativamente à sua composição total.

Tabela 3.1. Composição química, (%m/m) com valores normalizados dos vidrados dos azulejos TRL, divididos por técnicas e cores, através da análise por μ -PIXE.

Amostra	Cor do vidro	Técnica	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	As ₂ O ₃	SnO ₂	BaO	PbO
TRL 011 09	Branco	Plano	0,37	0,10	2,30	44,48	0,10	1,16	0,69	0,07	-	0,23	-	-	-	-	10,63	-	39,86
TRL 01 225	Branco	Aresta	2,07	0,36	2,14	38,47	0,39	3,01	2,16	0,00	-	0,46	-	-	-	-	5,85	-	45,10
TRL 01 225	Azul	Aresta	2,07	0,38	1,89	41,39	0,38	3,76	2,94	0,12	0,03	2,06	0,54	0,09	0,17	-	5,92	-	38,25
TRL 01 225	Azul	Aresta	2,40	0,29	1,59	40,16	0,59	3,26	1,97	0,12	-	1,67	0,54	0,16	0,21	-	6,53	-	40,52
TRL 01 225	Verde	Aresta	1,21	0,58	2,39	38,58	0,18	3,01	3,24	0,18	0,09	1,00	-	-	2,99	-	1,83	-	44,70
TRL 01 225	Verde	Aresta	1,17	0,57	2,50	39,63	0,24	3,14	3,09	0,18	0,03	0,95	-	-	2,55	-	1,82	-	44,14
TRL 01 225	Ambar	Aresta	0,50	0,30	1,64	30,66	0,28	1,20	2,10	0,11	-	3,22	-	-	0,10	-	0,50	-	59,40
TRL 01 228	Azul	Aresta	1,81	0,76	2,04	38,59	0,39	1,87	3,05	0,15	0,04	0,94	0,40	0,16	0,16	-	4,08	-	45,59
TRL 01 228	Verde	Aresta	0,90	0,65	3,07	37,45	0,24	1,88	3,87	0,18	0,03	0,99	-	-	1,83	-	1,35	-	47,54
TRL 01 228	Castanho	Aresta	0,85	0,50	2,87	38,59	0,19	1,77	3,06	0,20	0,79	2,59	-	-	0,25	-	0,90	-	47,43
TRL 01 226	Branco	Corda-seca	3,51	0,41	1,94	41,29	0,56	2,42	2,41	0,14	-	0,55	-	-	-	-	5,74	-	41,03
TRL 01 226	Azul	Corda-seca	2,72	0,49	1,93	42,82	0,28	3,14	3,05	0,16	-	1,82	0,52	0,15	0,25	-	6,24	-	36,43
TRL 01 226	Verde	Corda-seca	0,54	0,27	1,45	34,42	0,40	1,25	1,46	0,14	-	0,72	-	-	3,07	-	1,37	-	54,93
TRL 01 226	Verde	Corda-seca	0,59	0,34	1,62	35,64	0,29	1,24	1,95	0,15	-	0,92	-	-	2,72	-	1,60	-	52,95
TRL 01 226	Ambar	Corda-seca	0,82	0,57	2,35	36,95	0,19	1,68	3,87	0,18	-	3,80	-	-	0,08	-	0,45	-	49,04
TRL 01 226	Castanho	Corda-seca	0,92	0,57	2,34	34,34	0,23	1,64	3,59	0,19	-	3,79	-	-	0,10	-	0,80	-	51,49
TRL 01 226	Castanho	Corda-seca	0,94	0,59	2,38	34,69	0,21	1,63	3,55	0,19	0,80	3,60	-	-	0,10	-	0,73	-	50,59
TRL 01 229	Azul	Plano	2,07	0,30	1,88	39,54	0,66	2,43	1,99	0,12	0,02	1,46	0,38	0,19	0,30	1,65	6,05	-	40,94
TRL 011 04	Branco	Aresta	1,66	0,52	2,07	40,83	0,24	2,98	2,48	0,14	-	0,54	-	-	-	-	5,37	-	43,19
TRL 011 04	Azul	Aresta	1,97	0,51	2,47	44,87	0,24	4,25	2,99	0,17	-	2,40	0,64	0,19	-	-	5,45	-	33,85
TRL 011 04	Castanho	Aresta	1,40	0,67	2,78	41,19	0,21	3,46	3,14	0,19	2,34	1,41	-	-	0,12	-	1,23	0,19	41,69
TRL 01 267	Branco	Aresta	2,03	0,55	1,96	43,06	0,32	3,35	3,36	0,18	0,04	0,54	-	-	-	-	6,72	-	37,88
TRL 01 267	Azul	Aresta	2,19	0,52	1,79	42,15	0,40	2,48	3,27	0,14	0,03	1,65	0,39	0,13	0,23	-	6,04	-	38,59
TRL 01 231	Branco	Corda-seca	2,78	0,50	1,73	40,30	0,73	2,19	2,14	0,12	-	0,48	-	-	-	-	6,33	-	42,70
TRL 01 231	Azul	Corda-seca	2,53	0,45	2,26	41,27	0,55	2,13	2,43	0,11	-	1,98	0,35	0,15	0,17	-	5,33	-	40,31
TRL 01 231	Azul	Corda-seca	2,57	0,47	2,00	41,17	0,48	2,13	2,42	0,15	-	2,00	0,47	0,15	0,18	-	5,48	-	40,33
TRL 01 231	Verde	Corda-seca	1,09	0,29	2,15	39,58	0,40	1,43	1,60	0,19	-	0,63	-	-	2,21	-	1,68	-	48,75
TRL 01 231	Ambar	Corda-seca	1,14	0,27	2,25	39,90	0,21	2,77	1,48	0,16	0,03	4,23	-	-	-	-	0,46	-	47,09
TRL 01 231	Castanho	Corda-seca	1,46	0,36	3,12	41,52	0,25	2,38	1,08	0,18	3,04	1,43	-	-	0,06	-	0,49	0,21	44,42
TRL 011 10	Branco	Aresta	2,49	0,34	1,84	43,11	0,57	2,73	1,86	0,15	-	0,41	-	-	-	-	6,61	-	39,90
TRL 011 10	Azul	Aresta	2,16	0,51	1,93	39,96	0,27	1,68	2,75	0,15	0,03	2,18	0,45	0,15	0,35	-	6,56	-	40,86
TRL 011 10	Ambar	Aresta	0,79	0,34	2,81	40,96	0,00	2,08	1,85	0,16	-	3,13	-	-	-	-	0,78	-	47,09
TRL 01 246	Branco	Aresta	2,13	0,50	2,72	40,78	0,44	2,57	2,43	0,14	-	0,66	-	-	0,30	-	4,65	-	42,67
TRL 01 246	Azul	Aresta	2,08	0,39	2,30	41,83	0,40	2,80	2,37	0,14	0,11	1,78	0,42	0,10	0,13	2,00	4,49	-	38,67
TRL 01 246	Verde	Aresta	1,11	0,37	2,14	36,47	0,34	1,38	2,41	0,17	-	0,84	-	-	3,44	-	1,84	-	49,47
TRL 01 246	Ambar	Aresta	0,65	0,39	2,29	35,30	0,21	1,62	2,61	0,14	-	4,29	-	-	0,11	-	0,40	-	52,00
TRL 010 230	Verde	Plano	0,25	0,25	3,58	38,48	0,19	0,56	0,48	0,00	-	0,52	-	-	2,02	-	0,00	-	53,68
TRL 011 12	Verde	Plano	2,28	0,55	1,24	40,38	0,00	1,42	2,18	0,12	-	0,61	-	-	3,05	-	5,55	-	42,64
TRL 010 231	Azul	Plano	1,49	1,04	4,34	51,12	0,11	2,58	4,51	0,15	-	1,05	0,26	-	-	3,37	8,46	-	21,52

As cores identificadas nos azulejos da colecção TRL, branco, azul, verde, âmbar e castanho, estão de acordo com o característico das técnicas Hispano-Mouriscas. Os vidrados em estudo são como esperado plúmbicos, cujos óxidos maioritários são o PbO e o SiO₂. O teor PbO encontra-se entre 36-59%(m/m), e o de SiO₂ entre 35-45% (m/m). A soma destes teores perfaz valores entre 71-90%(m/m) da composição total dos vidrados.

Existe um grupo de azulejos planos monocromáticos que se destaca da restante colecção. As cores verde (TRL010/230 e TRL011/12), branco (TRL011/09) e azul (TRL010/231), cuja a composição em PbO, SiO₂ e SnO₂, é ligeiramente díspar da restante colecção, assunto discutido mais à frente. A amostra de vidrado azul, plana, (TRL010/231), destaca-se por conter um menor teor de PbO 22%(m/m) e maior em SiO₂ 51% (m/m).

Todos os vidrados incluem o óxido de estanho (SnO₂) na sua composição, excepto a amostra TRL011/12, (vidrado plano, verde escuro). Em relação aos teores de SnO₂, distinguem-se dois grupos de vidrados: nos brancos e azuis, opacos, este é considerado o terceiro óxido maioritário com valores entre 4-11%(m/m). No outro grupo dos restantes vidrados, âmbar, verde e castanho, transparentes, o teor de SnO₂ é menor, entre 0,4-2%(m/m), (Anexo III e Anexo IV).

Nos vidrados brancos, os teores de SnO₂ são mais elevados relativamente às outras cores, variando entre 5-7%(m/m). A amostra TRL011/09 (plana, branca) é diferente por ter um maior teor de SnO₂ 11%(m/m). Em Portugal, os azulejos Hispano-Mouriscos do Mosteiro de Santa Clara-a-Velha (SCV), Coimbra, contêm teores de SnO₂ nos vidrados brancos e azuis superiores (entre 7-14%(m/m)) aos encontrados na colecção de Lisboa (TRL) (Anexo IV) [29]. O vidrado branco da colecção TRL, não tem CuO na sua composição, contrariamente ao detectado em alguns azulejos da colecção SCV [29]. No estudo de azulejos Hispano-Mouriscos de Santo António da Charneca (SAC) o vidrado estanífero, branco, apresenta um teor de SnO₂, diferente nos dois azulejos estudados, um com 8%(m/m) e outro 18%(m/m) [30]. Os teores de SnO₂, nos vidrados brancos e azuis da colecção TRL são similares aos dados na literatura para os vidrados opacos, anteriores ao séc. XIII, de cerâmicas Islâmicas das regiões de Múrcia e Paterna (Espanha) [27, 49]. Molera et al., faz uma comparação entre vários centros de produção de Espanha, com peças de vidrado estanífero opaco do séc. X ao séc. XIV, cuja a composição em SnO₂ varia entre 5 a 15%(m/m), consoante a época e região [19].

Nos restantes vidrados (TRL), verde, âmbar e castanho, com menor teor de SnO₂, existem duas amostras que são excepção. A amostra TRL011/12 (plano, verde claro) tem 6%(m/m) em SnO₂, equivalente ao observado nos opacos. Neste caso, o estanho terá influência na tonalidade deste vidrado verde turquesa, sendo a base para adição de CuO (cromóforo). No entanto, uma amostra TRL010/230, plano, sem estanho, apresenta a cor verde escura. Estes baixos teores de SnO₂, já foram identificados noutras colecções, como em SCV, Coimbra [29]. O mesmo facto foi identificado na Península Ibérica, entre os séculos X-XII, em vidrados cerâmicos Islâmicos de corda-seca, de baixo teor de SnO₂, tipicamente transparentes [27, 49].

Em relação aos óxidos de menores porções na composição dos vidrados da colecção TRL, observaram-se teores de Al₂O₃ entre 1-4%(m/m), de CaO entre 0,5-5%(m/m), de K₂O entre 0,6-4%(m/m), de Na₂O entre 0,3-4%(m/m) e o teor de Fe₂O₃ entre 0,2-4%(m/m). O cloro (Cl), tem um valor máximo de

0,7%(m/m). A presença deste elemento pode indicar o uso de cinzas de plantas ou o uso de fluxo de NaCl [29, 50]. As amostras de vidro verde, TRL011/12, e âmbar, TRL011/10, não têm cloro. No geral, os compostos de Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , foram identificados em todos os vidrados (TRL), possivelmente associados às matérias-primas usadas (como areias), ou até, por reacção de difusão/migração entre vidro/chacota durante a cozedura [20, 21, 29, 51, 52]. Por outro lado, pode haver contaminação devido à natureza arqueológica das amostras (saís e matéria orgânica dos solos e águas) [5, 31, 51, 52, 53]. Na literatura é referido que o teor destes óxidos menores pode variar também consoante a tecnologia de produção aplicada como composição das matérias-primas, temperatura e número de cozeduras ou alguma contaminação [19, 20, 21, 29, 31]. Estudos espanhóis, referem o uso de frita feita a partir de areia calcinada e moída (vidro moído) na produção de vidrados, sobretudo até ao séc. XIV [5, 23, 27, 37, 51].

A cor azul tem a particularidade de conter diferentes combinações de elementos relativos à natureza do minério de cobalto, a sua proveniência e data [54, 55, 56, 57, 58]. Na colecção de azulejos TRL, os vidrados azuis apresentam diferentes combinações de elementos associados ao cobalto, maioritariamente com Co-Fe-Ni-Cu. A associação de Co-Fe-Ni-Cu-As foi identificada em 2 amostras (TRL01/229 e TRL01/246) e a Co-Fe-Ni na amostra TRL011/04. A amostra TRL010/231 (azulejo plano), cuja combinação é Co-Fe-As destaca-se por não ter NiO e CuO e pelo teor elevado de As_2O_3 , 3%(m/m). A combinação observada nos vidrados azuis de Coimbra (SCV) é de Co-Fe-Ni-Cu, similar à generalidade da colecção TRL. Este resultado está de acordo com estudos recentes em vidrados cerâmicos de Espanha e Itália, entre séc. XIV e XVI [54]. Na colecção de azulejos (SAC), de dois exemplares, a combinação no azul é Co-Fe-Ni-As [30]. Na literatura, a ausência ou presença de As, poderá sugerir alguma informação relativa a datação e proveniência do cobalto. Anteriormente a 1520, nas minas da Saxónia (Alemanha) o As era um elemento que desaparecia durante o tratamento deste minério, daí não constar na composição, mas com a evolução das técnicas de tratamento este passa a aparecer [57]. No séc. XVI, a Alemanha tornou-se o grande produtor de minério de cobalto, Freiberg e Schneeberg eram os grandes centros de extracção do minério do qual era obtido o pigmento usado na Europa, com teores de Ni e As elevados [57, 59]. Portanto, parte dos resultados obtidos nos azulejos TRL, poderão ser de datações distintas, devido à presença e ausência de As, associado possivelmente ao cobalto da Alemanha.

A cor verde dos vidrados é adquirida pela adição de óxido de cobre, cujos valores variam entre 2–3%(m/m). Os vidrados de cor âmbar, resultam da adição de Fe_2O_3 , com valores entre 3–4%(m/m), nesta colecção do TRL. Na literatura, os valores de CuO na cor verde e os valores de Fe_2O_3 na cor âmbar observados nas colecções SCV e SAC, são similares aos da colecção do TRL [29, 30]. A cor castanha nos vidrados surge pela adição de MnO, neste caso com valores entre 1–3%(m/m). O BaO foi identificado em 2 amostras (TRL01/231 e TRL011/04), associado ao Mn. O Fe_2O_3 apresenta também teores superiores no vidro castanho. Este facto, pode ser revelador da utilização de diferentes matérias-primas (minerais) na produção destes azulejos.

3.1.2. Corpo cerâmico - Pastas

A tabela 3.2., contém os resultados da análise por μ -PIXE, com valores médios da composição do corpo cerâmico, expressos em fracções de massa dos respectivos óxidos relativamente à sua composição total.

Tabela 3.2. Composição química (%m/m) com os valores normalizados do corpo cerâmico dos azulejos TRL através da análise por μ -PIXE.

Amostras	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO
TRL 01 226	0,98	2,83	12,83	52,19	0,14	0,25	0,09	2,02	22,92	0,63	0,00	0,08	5,05	0,00
(1)	0,03	0,11	0,42	1,50	0,02	0,01	0,01	0,16	0,91	0,06	0,00	0,00	0,20	0,00
TRL 01 229	1,10	3,14	13,62	56,68	0,22	0,25	0,26	2,51	16,19	0,65	0,00	0,08	5,31	0,00
(1)	0,09	0,04	0,21	0,77	0,03	0,02	0,01	0,13	0,29	0,01	0,00	0,00	0,20	0,00
TRL 01 231	1,61	4,20	11,90	51,23	0,22	0,19	0,09	1,54	23,40	0,69	0,00	0,08	4,85	0,00
(1)	0,10	0,16	0,70	0,81	0,07	0,01	0,03	0,07	0,52	0,10	0,00	0,03	0,25	0,00
TRL 01 246	0,69	3,44	11,24	55,99	0,00	0,17	0,17	2,02	21,30	0,59	0,00	0,09	4,31	0,00
(3)														
TRL 01 230	0,88	2,91	12,87	56,70	0,51	0,14	0,17	2,20	18,03	0,64	0,00	0,12	4,83	0,00
(1)	0,04	0,16	0,76	1,68	0,05	0,01	0,02	0,07	0,37	0,06	0,00	0,04	0,32	0,00
TRL 010 230	1,14	1,44	17,18	63,88	0,12	0,10	0,15	3,84	3,56	1,29	0,00	0,00	7,29	0,00
(1)	0,10	0,09	0,55	3,02	0,02	0,02	0,00	0,16	0,21	0,66	0,00	0,00	2,44	0,00
TRL 011 04	1,09	2,80	11,75	57,41	0,17	0,11	0,11	1,92	19,48	0,61	0,00	0,07	4,50	0,00
(1)	0,12	0,22	0,75	2,12	0,00	0,01	0,01	0,13	0,67	0,04	0,00	0,00	0,35	0,00
TRL 01 228	1,09	2,95	13,57	54,83	0,38	0,17	0,18	1,79	19,10	0,62	0,00	0,12	5,21	0,00
(3)														
TRL 01 225	0,93	3,27	13,47	56,88	0,25	0,14	0,09	1,94	17,12	0,60	0,00	0,10	5,21	0,00
(1)	0,05	0,20	0,37	0,29	0,03	0,01	0,01	0,11	0,60	0,04	0,00	0,00	0,16	0,00
TRL 01 234	0,78	2,76	12,05	48,98	0,24	0,20	0,08	1,90	27,50	0,64	0,00	0,09	4,71	0,07
(1)	0,00	0,01	0,16	1,92	0,13	0,00	0,00	0,11	1,62	0,04	0,00	0,00	0,08	0,01
TRL 011 09	1,16	1,91	14,03	58,88	0,20	0,15	0,18	2,40	15,56	0,81	0,03	0,04	4,21	0,06
(1)	0,06	0,22	0,52	2,88	0,06	0,03	0,03	0,44	1,88	0,06	0,00	0,00	0,37	0,00
TRL 011 06	0,97	2,89	12,97	49,32	0,20	0,20	0,08	2,28	25,14	0,66	0,00	0,09	5,07	0,11
(1)	0,04	0,05	0,27	0,91	0,04	0,00	0,01	0,14	0,85	0,03	0,00	0,01	0,04	0,00
TRL 011 08	0,92	2,96	12,96	58,95	0,28	0,17	0,17	1,77	16,23	0,63	0,00	0,06	4,91	0,00
(1)	0,08	0,17	1,28	3,88	0,08	0,01	0,01	0,21	1,75	0,11	0,00	0,01	0,38	0,00
TRL 01 267	0,88	3,38	14,85	44,23	0,94	0,47	0,13	1,46	26,95	0,62	0,00	0,11	5,40	0,00
(1)	0,01	0,04	0,05	0,51	0,41	0,01	0,01	0,04	0,79	0,03	0,00	0,02	0,03	0,00
TRL 01 267	1,40	3,86	12,81	54,48	0,25	0,23	0,09	1,82	19,34	0,68	0,00	0,11	4,87	0,07
(1)	0,02	0,04	0,11	0,77	0,02	0,00	0,02	0,03	0,36	0,05	0,00	0,01	0,15	0,01
(2)														

(1) Média ponderada de três pontos de análise; (2) Desvio padrão de três pontos de análise; (3) Um ponto de análise.

No geral, as pastas analisadas são calcíticas, cuja composição em óxidos maioritários é de SiO₂ com valores entre 44-59%(m/m), CaO entre 16-28%(m/m) e Al₂O₃ entre 11-14%(m/m). A composição em óxidos minoritários, tem valores de Fe₂O₃ entre 4-5%(m/m), de K₂O entre 1-3%(m/m), de Na₂O entre 0,7-2%(m/m) e de MgO entre 2-4%(m/m). A coloração destas pastas é creme/rosa, devido ao alto teor de CaO [33, 60]. Molera et al., refere que a cor creme das pastas está relacionada com a decomposição completa da calcite que desenvolve piroxenas [XY(Si,Al)₂O₆], X(Ca, Na, Fe, Mg) e Y(Cr, Al, Fe, Mg, Ti, Va)] com a baixa presença de óxidos de ferro. Geralmente, esta transformação ocorre entre os 1000°C - 1050°C [19, 43].

A amostra TRL010/230 (vidrado plano, verde-escuro) tem uma pasta de coloração vermelha, que se destaca da restante colecção, com valores de SiO₂ 64%(m/m), de Al₂O₃ 17%(m/m), de Fe₂O₃ 7%(m/m) e de CaO 4%(m/m). Esta associação (pasta vermelha-vidrado verde escuro) é uma prática comum, observada noutras colecções de azulejaria, como no Palácio Nacional de Sintra.

Em termos comparativos, a colecção de azulejos de Coimbra (SCV), originária de escavações arqueológicas, apresenta também pastas calcíticas (cor creme/rosa), cujos teores da composição estão em intervalos de SiO₂ entre 51-60%(m/m), de Al₂O₃ entre 12-17%(m/m), de CaO entre 12-23%(m/m) e de Fe₂O₃ entre 3-6%(m/m). Na colecção de azulejos do Palácio Nacional de Sintra (PNS), as pastas são calcíticas (cor creme), cuja composição obtida é de SiO₂ entre 47-56%(m/m), de Al₂O₃ entre 11-15%(m/m), de CaO entre 17-25%(m/m) e de Fe₂O₃ entre 4-5%(m/m). Apesar de ambas as colecções apresentarem pastas calcíticas com composições semelhantes ao observado na colecção TRL, a colecção de PNS, apresenta teores de CaO, Al₂O₃ e Fe₂O₃, iguais à colecção TRL. Em SCV, os teores de CaO são ligeiramente inferiores. Estes dados não estão publicados, foram cedidos por S. Coentro.

3.2. Caracterização morfológica e mineralógica

A caracterização do vidrado e da zona de interface é da maior importância, como fonte de informação válida acerca da tecnologia de produção [20, 21, 29, 35, 61]. Neste estudo de caracterização morfológica e mineralógica, foram analisados unicamente os vidrados brancos da colecção TRL. O objectivo foi comparar estes resultados com os obtidos nas reproduções (Capítulo 4). A análise de μ -Raman foi usada em zonas previamente analisadas por SEM-EDS, complementando a informação adquirida por esta técnica e DRX.

3.2.1. Vidrados

Os azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL, quando observados no M.O. (Anexo II) apresentam vidrados homogêneos com presença de algumas bolhas e fracturas. Na análise de SEM-EDS, no geral, todos os vidrados são homogêneos, com poucas inclusões cristalinas. Os cristais de SnO_2 estão bem distribuídos em pequenos aglomerados. Na zona de interface entre o vidrado e corpo cerâmico existem bolhas e muitas inclusões minerais. Alguns estudos referem que a homogeneidade do vidrado pode estar associada ao uso de frita [23, 37]. Este vidrado homogêneo é característico das cerâmicas vidradas Islâmicas entre sécs. XI a XIII, encontradas na Península Ibérica [19]. A análise de μ -Raman identifica os cristais de SnO_2 , tal como representado em Anexo IV. Este mineral foi identificado em todos estes vidrados brancos, tabela 3.3.. A figura 3.1. é representativa da morfologia observada na generalidade dos vidrados brancos.

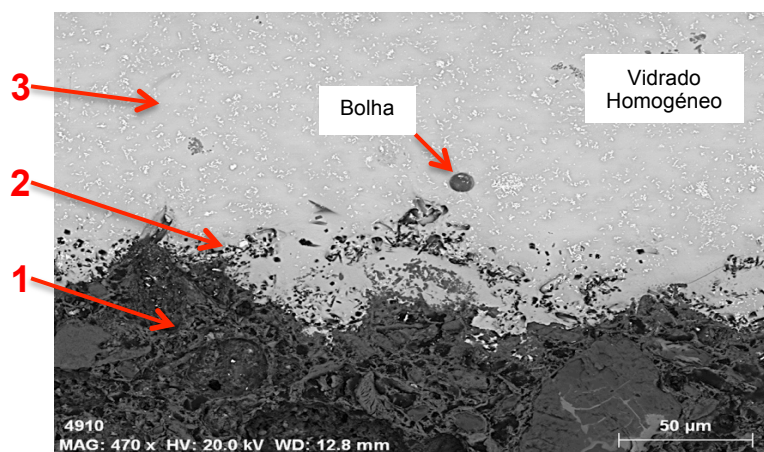


Fig. 3.1. – Imagem de SEM-EDS, no vidrado branco da amostra TRL01/267. Legenda: 1- corpo cerâmico; 2- interface; 3- vidrado.

A espessura dos vidrados varia bastante dentro da colecção com valores aproximados entre 230 μm e 540 μm . É de realçar que a espessura do vidrado é um parâmetro que geralmente varia dentro da própria amostra [29]. A espessura da interface vidrado/chacota varia dentro da colecção. No geral as amostras têm valores aproximados entre 50 μm e 80 μm . Existem duas amostras (TRL 01/225 e TRL 01/246) com uma espessura muito fina. A amostra (TRL 011/10) tem a menor interface com $\approx 20\mu\text{m}$, e outra de maior interface com $\approx 120\mu\text{m}$ (TRL 01/231). Na literatura, a monocozedura apresenta uma espessura de interface maior (30-40 μm), relativamente a uma dupla cozedura de menor espessura (5-10 μm), mas para vidrados plúmbicos sem estanho [19, 63]. Este facto, não permite tirar conclusões relativamente à colecção TRL (vidrados estaníferos).

A zona de interface, vidrado/chacota, no geral apresenta um maior número de inclusões e bolhas, nas amostras mais irregulares e heterogêneas, como exemplo, as amostras TRL01/231, TRL/011/04 e TRL01/267. Esta zona de interface apresenta uma distribuição elevada dos elementos potássio e magnésio, figura 3.2. e figura 3.3.. A análise por μ -Raman, tabela 3.3., espectros em Anexo IV, identifica feldspatos potássicos, como a ortoclase (KAlSi_3O_8), e a diópsido ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$), como os minerais mais comuns. Além destes minerais, ainda se identifica a anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) e a wollastenita (CaSiO_3). Não existem indicações de nestes vidrados brancos TRL, existir na zona de interface vidrado/chacota, a típica interacção Pb-K-feldspato dos vidrados plúmbicos [26, 29].

Tabela 3.3. Minerais observados nos vidrados brancos da colecção do TRL, através da análise por μ -Raman.

Amostras	Zona do vidrado	Mineral							
		Cassiterite (SnO_2)	Anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)	Ortoclase (KAlSi_3O_8)	Diópsido ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$)	Silicato de Zircónio (ZrSiO_2)	Hematite (Fe_2O_3)	Quartzo ($\alpha\text{-SiO}_2$)	Wollastenita (CaSiO_3)
TRL011/04	Vidrado	X							
TRL01/246	Interface	X	X		X		X		
TRL011/10	Interface	X		X				X	
TRL01/231	Interface	X			X				X
TRL011/04	Vidrado	X				X			
TRL01/225	Interface	X		X			X		
TRL011/09	Interface	X					X	X	

Legenda: X (presença do mineral); Os espectros de referência foram retirados da base de dados RRUFF [77].

As amostras com predominância de Mg, apresentam ferro (Fe) associado, o que poderá indicar também a presença de ankerite ($\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$) [29].

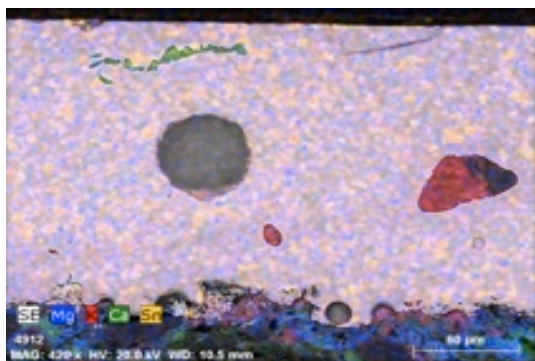


Fig. 3.2. Imagem de mapeamento de SEM-EDS na zona de interface vidrado/chacota, que mostra a presença de Mg, amostra TRL01/246. Legenda: Mg-azul; K-vermelho; Ca-verde; Sn-amarelo.



Fig. 3.3. Imagem de mapeamento de SEM-EDS na zona de interface vidrado/chacota, que mostra a presença de Mg, amostra TRL01/231. Legenda: Mg-azul; K-vermelho; Al-amarelo; Ca-verde.

A zona de interface de algumas amostras contém Fe, possivelmente resultante das reacções de migração/digestão durante a cozedura, com hematite (Fe_2O_3), p. ex. nas amostras TRL 01/225 e TRL 011/09. A análise por μ -Raman identificou a hematite, tabela 3.3., espectro Anexo IV.

Na zona de vidrado, podem aparecer inclusões resultantes de migração/difusão, vidrado/chacota, durante a cozedura, assim como de algumas bolhas que resultam da libertação de gases voláteis (CO_2), devido à decomposição das matérias-primas [19, 47]. A presença de inclusões nos vidrados, é dada na literatura, como um factor de informação directa ou indirecto relativo às matérias-primas usadas, como a sua origem e/ou as transformações sofridas durante a cozedura. Além disso, a dimensão e distribuição de cristais pode ser um indicador da tecnologia de produção [26, 55]. Existem amostras com presença de algumas inclusões nos vidrados com cristais de K, possivelmente feldspatos potássicos nas amostras TRL 011/04 TRL 01/246 e TRL 01/225 e com Ca, de feldspatos cálcicos junto à superfície de amostra (TRL 01/246). A

análise por SEM-EDS identificou na amostra TRL 011/04, um cristal grande com cerca de 84µm de forma rectangular com fósforo (P) e zircónio (Zr). O mineral de silicato de zircónio foi confirmado da análise por µ-Raman, tabela 3.3., espectro em Anexo IV. Molera et al. 1999, refere que nos vidrados de chumbo com estanho opacificante usados até ao início do séc. XII, algum do teor de SnO₂ era substituído por outros materiais, nomeadamente TiO₂ e ZrO₂ [34].

Em termos comparativos, a mineralogia observada nos vidrados e interface dos azulejos da colecção TRL, é semelhante ao referido na literatura, para azulejos da colecção SAC, séc. XV-XVI, com diópsido, feldspatos potássicos e cálcicos [30]. Na colecção SCV, a interface apresenta maioritariamente wollastenita [29]. Em relação à tecnologia de produção, estes minerais são indicativos de temperaturas ≈1000°C.

A amostra TRL 011/09, figura 3.4., parece distinta das restantes por apresentar um vidrado heterogéneo com um grande número de inclusões e bolhas, para além dos muitos cristais formados na interface (vidrado/chacota). Provavelmente, remete para outra cronologia e/ou tecnologia de produção [45, 63].

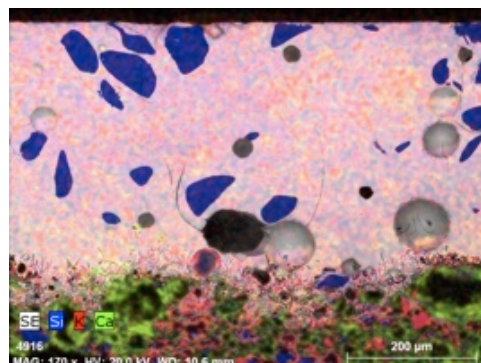


Fig. 3.4. Imagem de SEM-EDS, de um vidrado com muitas inclusões de Si (heterogéneo), amostra TRL 011/09. Legenda: Sn-azul; K-vermelho; Ca-verde.

3.2.2. Corpo cerâmico – Pastas

As pastas cerâmicas da colecção de azulejos do TRL, observadas também ao M.O., no geral, apresentam uma coloração creme/rosa (Anexo III), excepto a amostra (TRL010/230), com uma pasta vermelho escuro. Os minerais identificados pela análise de µ-Raman, no corpo cerâmico dos azulejos Hispano-Mouriscos do TRL, apresentam-se na tabela 3.4., (espectros em Anexo IV).

Tabela 3.4. Minerais identificados no corpo cerâmico dos azulejos do TRL, através da análise por µ-Raman.

Amostras	Mineral									
	Quartzo (α-SiO ₂)	Hematite (α-Fe ₂ O ₃)	Calcite + Hematite	Rutilo (TiO ₂)	Magnetite (Fe ₂ O ₄)	Diópsido (CaMg(SiO ₃) ₂)	Calcite (CaCO ₃)	Albite (NaAlSi ₃ O ₈)	Ortoclase (KAlSi ₃ O ₈)	Anatase (TiO ₂)
TRL01/229	X	X	X							
TRL011/04	X	X	X	X	X	X	X			
TRL01/267	X	X			X					
TRL01/226	X		X			X	X			
TRL01/231	X	X	X		X		X			
TRL010/230	X				X			X	X	
TRL01/234	X						X		X	
TRL01/225	X	X								X
TRL01/246	X						X			X
TRL011/06	X						X	X		
TRL01/230	X	X						X		
TRL011/09	X	X	X	X						
TRL01/255	X									X
TRL01/228		X			X					
TRL010/231	X	X					X		X	
TRL011/07	X	X								
TRL011/10	X	X								
TRL011/12	X	X					X			

Legenda: X (presença do mineral); Os espectros de referência foram retirados da base dados RRUFF [77].

Os minerais identificados através da análise por μ -Raman, nas várias amostras, são característicos de pastas calcílicas, com a presença de calcite (CaCO_3), de plagioclases calcítica e potássica e de diópsido ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$).

A análise por difracção de raios-X (DRX), realizada em 11 amostras de corpo cerâmico da colecção TRL, tabela 3.5., difractograma em Anexo IV, vem complementar os resultados da análise por μ -Raman anteriormente descrito.

Tabela 3.5. Minerais identificados no corpo cerâmico dos azulejos da colecção TRL com base nos dados retirado da análise por DRX.

Amostras	Quartzo	Calcite	Plagioclases		Gehlenite	Ilite	Diópsido	Wollastonita
			Anortite	Albite				
TRL01/225	X	X	X	X	X	X	X	X
TRL01/226	X	X	X	X	X	X	X	X
TRL01/228	X	X	X	X	X	-	X	X
TRL01/230	X	X	X	X	X	-	X	-
TRL01/231	X	X	X	X	X	-	X	X
TRL01/246	X	X	X	X	X	-	X	X
TRL010/230	X	X	X	X	-	X	X	X
TRL010/231	X	X	X	X	-	-	X	X
TRL011/01	X	X	X	X	X	X	X	X
TRL011/09	X	X	X	X	X	-	X	X
TRL011/12	X	X	X	X	X	-	X	X

Os minerais apresentados nesta análise, tabela 3.5., são característicos de pastas calcílicas, em que existe a predominância de quartzo, gehlenite, wollastonita, diópsido e plagioclases. A literatura, refere estes minerais característicos de transformações a temperaturas de $\approx 1000^\circ\text{C}$ [26, 29, 30, 43, 65]. Somente quatro amostras do TRL, têm a ilite $[(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]]$, que pode ser explicada pela literatura, como um mineral presente nas pastas mais vermelhas (com óxido de ferro), a temperaturas até 900°C , a altas temperaturas este mineral desaparece [33, 65].

Alguns dos exemplos destes minerais resultam de reacções das transformações mineralógicas. Nas pastas a presença de Ca, com a variação da temperatura, transforma-se em gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), que em presença de quartzo (SiO_2), dá a wollastonita (CaSiO_3) e a anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), pela reacção: $\text{geh}(\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7) + 2\text{qz}(\text{SiO}_2) \rightarrow \text{wo}(\text{CaSiO}_3) + \text{an}(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ [64]. A formação da wollastonita e gehlenite indicada como resultante da reacção da calcite com SiO_2 ocorre a temperaturas, entre os 950 - 1000°C [28, 29, 43, 44]. Portanto, a calcite (CaCO_3) tende a diminuir com o aumento de temperatura, mas nas amostras TRL, esta aparece em todas as pastas. O que pode estar relacionado também com contaminações, devido ao contexto arqueológico em que foram encontrados. A presença de anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e diópsido, são minerais estáveis a partir de 950°C [43, 44, 66]. Os feldspatos como a ortoclase (KAlSi_3O_8) são originados a altas temperatura ($\approx 1000^\circ\text{C}$) [26, 29], mas podem também ser produtos constituintes das matérias-primas não alteradas durante a cozedura.

O mecanismo que produz a cor clara nas pastas calcílicas, resulta da incorporação de Fe pelo grupo das melilite $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[(\text{Al}, \text{Si})\text{SiO}_7]$ e Ca-piroxenas com decréscimo da cor vermelha, que ocorre entre 700°C - 1000°C [33, 60]. Na literatura, a hematite (Fe_2O_3), associada a uma coloração vermelha das pastas, surge a temperaturas de 800°C mas transforma-se em magnetite, a temperaturas entre os 950 - 1250°C [68].

3.3. Conclusões

A caracterização química dos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção do TRL, revelou que todos os vidrados apresentam altos teores de chumbo. Existem duas cores de vidrados, branco e azul, com maiores teores de SnO_2 . As restantes cores (âmbar, verde, castanho), apresentam um menor teor de estanho e são vidrados mais transparentes. Esta colecção de azulejos de Lisboa (TRL) apresenta maior teor de PbO e menor teor de SnO_2 do que a colecção de azulejos Hispano-Mouriscos de Coimbra, um factor distintivo [29]. Por outro lado, existe uma grande homogeneidade e brilho dos vidrados, com elevados teores de estanho entre 5-7%(m/m), em que os cristais de estanho (SnO_2) estão distribuídos uniformemente e em pequenas partículas. A espessura da zona de interface varia dentro da colecção. O que confere algumas dúvidas relativas à determinação do número de cozedura dentro da colecção TRL. A presença de algumas inclusões resulta da reacção entre o vidrado e chacota, durante a cozedura. O manganês aparece associado à cor castanha, por vezes na combinação de Fe_2O_3 , BaO e MnO . No vidrado azul, observaram-se várias combinações do tipo Co-Fe-Ni-Cu, mas três das amostras têm As_2O_3 . Em termos mineralógicos, a análise química na zona de interface vidrado/chacota, identificou a presença de wollastenita, quartzo, hematite, plagioclase (anortite), dióxido, feldspatos potássicos, o que é consistente com a temperatura de cozedura de $\approx 1000^\circ\text{C}$.

Nas pastas calcíticas foram identificados principalmente os minerais de plagioclases (anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_3$) e albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)), dióxido ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$), gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$) e wollastenita (CaSiO_3). Estes minerais presentes nestas pastas são relativos a temperaturas $\approx 1000^\circ\text{C}$.

Os azulejos de técnica decorativa plano, parecem distintos na sua composição química de vidrados e corpo cerâmico, o que possivelmente remete para uma técnica posterior, pela heterogeneidade do vidrado, grande número de inclusões, textura rugosa e brilho mate. As restantes técnicas decorativas de aresta e corda-seca, parecem similares em termos de composição química e mineralógica, o que remeterá para o mesmo período de produção.

3.4. Caracterização física

3.4.1. Porosidade aberta, densidade e distribuição do tamanho de poros

A estrutura porosa dos materiais cerâmicos depende muito das matérias-primas e métodos de produção utilizados [76]. Por sua vez, a estrutura porosa destes materiais influencia as suas propriedades hídricas (absorção e secagem de água) e logo também os seus mecanismos de envelhecimento e conservação. Como existem poucas referências bibliográficas sobre as suas características físicas em azulejos Hispano-Mouriscos [73, 75], neste trabalho, vamos tomar como referência comparativa um estudo de caracterização física de azulejos do séc. XVIII, de Lisboa [74].

Os resultados do estudo de porosidade aberta e teor de água máximo absorvido nos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção do TRL, estão representados na figura 3.5. e tabela 3.6..

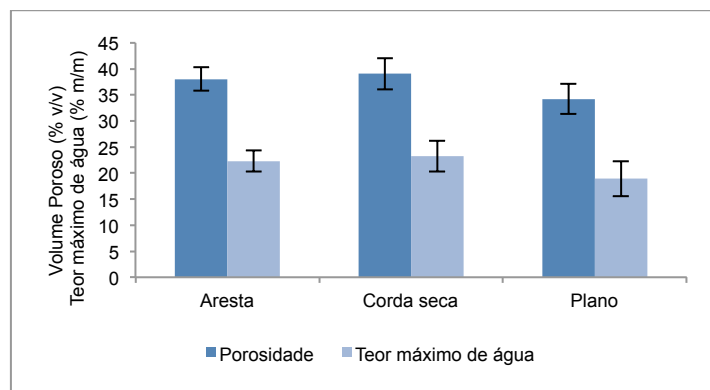


Fig. 3.5. Valores de porosidade e teor máximo de água absorvido nos azulejos Hispano-Mourisco do TRL.
Nota: Cálculo usando a média ponderada das amostras.

Tal como esperado, os valores de absorção de água estão correlacionados com os de porosidade aberta, aumentando com o incremento desta. A gama de valores de porosidade aberta encontrados nos azulejos Hispano-Mouriscos estudados, apresenta em média valores ligeiramente inferiores para os azulejos planos. Esta diferença pode indicar uma matéria-prima ou tecnologia de produção diferente neste tipo de azulejos. Quando comparados com os valores de porosidade obtidos em azulejos históricos do séc. XVIII [74] (tabela 3.6.) observa-se que a maioria dos azulejos Hispano-Mouriscos se situa dentro desta gama mas alguns atingem valores de porosidade inferiores (TRL010/231, TRL010/230, TRL011/09 e TRL011/12 e TRL01/229). Os valores de teor máximo de água absorvida seguem em linha com os resultados obtidos em relação ao volume poroso, possuindo as amostras menos porosas também um menor teor [74].

Tabela 3.6. Valores de porosidade aberta, teor máximo de água e densidade dos azulejos Hispano-Mouriscos da colecçãoTRL.

Gama de valores	Az. Hispano-Mouriscos (TRL)	Az. séc. XVIII [74]
Porosidade aberta (%v poros/v total)	30 - 42	37 - 44
Teor Max. Água (%g água/g amostra)	16 - 26	22 - 28
Densidade real (kg/m ³)	2630 - 2800	2740 - 2810
Densidade aparente (kg/m ³)	1620 - 1920	1600 - 1730

A figura 3.6. apresenta as curvas de distribuição do tamanho de poro do corpo cerâmico de azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL, obtido pelo método de Porometria por Intrusão de Mercúrio (MIP).

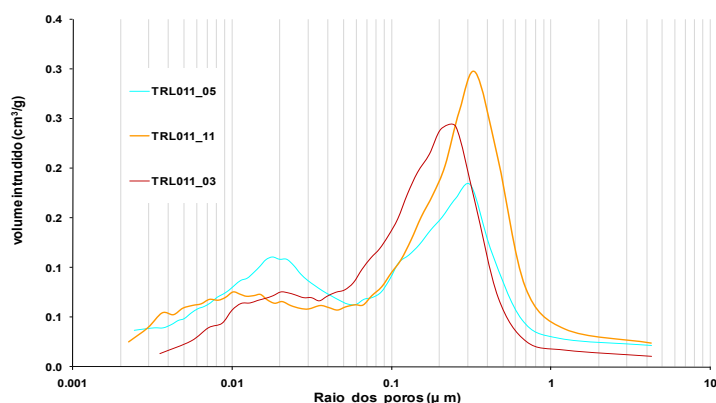


Fig. 3.6. Curvas de distribuição do tamanho de poros de amostras dos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL por MIP.

Observa-se que a distribuição dos poros das amostras é ligeiramente bimodal sendo a dimensão dos poros mais frequentes entre 0,2 e 0,3 μm de raio com uma segunda moda de poros de tamanho inferior com 0,01-0,03 μm . Estes resultados sugerem a presença de poros de dimensões mais reduzidas quando comparados com os azulejos do séc. XVIII, cujo tamanho de raio de poro mais representativo se situa entre 0,5 e 0,7 μm [74]. Também neste estudo os azulejos mais antigos apresentam uma distribuição bimodal com uma pequena proporção de poros com 0,02-0,07 μm de raio, o que, tal como no caso dos azulejos Hispano-Mouriscos pode indicar a existência de processos de alteração da matriz cerâmica ou diferente método de produção dos azulejos mais antigos.

3.4.2. Coeficiente de absorção de água por capilaridade e capacidade de imbibição

A figura 3.7. apresenta as curvas de absorção de água por capilaridade obtida em algumas amostras de azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL, num tempo de absorção de pelo menos 36 horas.

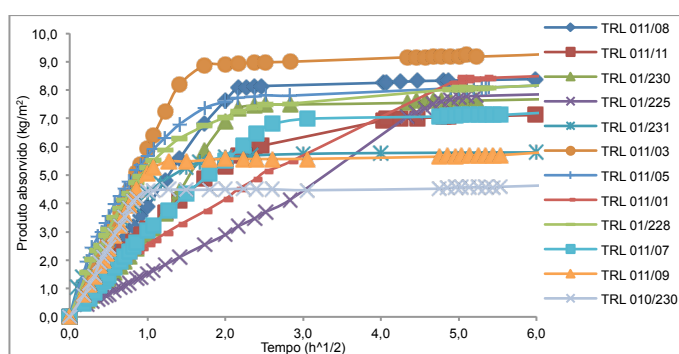


Fig. 3.7. Curvas da capacidade de absorção de água por capilaridade, dos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL.

A grande variedade dos valores de coeficiente de absorção de água por capilaridade (quantidade de água absorvida ao longo do tempo por unidade de área) dos azulejos Hispano-Mouriscos obtidos, indicam comportamentos bastante distintos em relação às suas propriedades hídricas. A amostra TRL01/225 apresenta um coeficiente de absorção de água por capilaridade inferior, 1,5 ($\text{Kg}/\text{m}^2/\text{h}^{1/2}$), enquanto amostra TRL011/03 tem o valor superior de 6,1 ($\text{Kg}/\text{m}^2/\text{h}^{1/2}$). O coeficiente de capilaridade é influenciado pelas características da estrutura porosa das materiais cerâmicos (porosidade, tamanho, forma e inter-conectividade dos poros) mas também de possíveis modificadores superficiais da absorção das superfícies dos azulejos a estudar (como sujidade e vestígios de argamassas). Na literatura, os azulejos do séc. XVIII, apresentam também valores de coeficiente de capilaridade muito variados, entre 0,4 e 5,7 ($\text{Kg}/\text{m}^2/\text{h}^{1/2}$) [74], situando-se os valores dos azulejos Hispano-Mouriscos dentro desta gama. Os valores da capacidade de absorção de água por imbibição (percentagem de água absorvida por capilaridade em relação ao peso seco da amostra), relativos aos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL, variam entre 16% e 20%(m/m) com excepção da amostra TRL010/230, de valor 13%(m/m). Na literatura, os azulejos do séc. XVIII, apresentam valores de capacidade de absorção de água por imbibição entre 12% e 17%(m/m) [74].

3.4.3 Conclusões

A análise física realizada na colecção de azulejos Hispano-Mouriscos de Lisboa, de contexto arqueológico, revelou-se importante para a obtenção de parâmetros físicos neste tipo de cerâmica, uma vez que na literatura as referências são muito escassas. No geral a colecção de azulejos Hispano-Mouriscos é diversificada nas suas características físicas, possuindo valores de porosidade aberta entre 30% e 42%(v/v), com uma distribuição de tamanho de raio de poros determinada por MIP entre 0,003 e 1 μm bimodal com a moda principal entre 0,2 e 0,3 μm e a secundária entre 0,01-0,03 μm . Os azulejos possuem densidades reais entre 2630-2800 (kg/m^3), densidade aparentes entre 1620-1920 (kg/m^3), coeficiente de absorção da água por capilaridade entre 1,5 e 6,1 ($\text{Kg/m}^2/\text{h}^{1/2}$) um teor de absorção máximo de água de 16-26%(m/m) do seu peso. Não foi possível determinar através das amostras estudadas uma correlação entre as várias tipologias de azulejos Hispano-Mouriscos, as matérias-primas e tecnologia de produção usadas no corpo cerâmico dos azulejos em estudo. Obtiveram-se porém valores que permitem perceber melhor o comportamento destes azulejos quando expostos a determinadas condições ambientais como a presença de água e informação como a porosidade que pode ser futuramente utilizada em estudos que visem compreender melhor as suas técnicas de produção e possível alteração dos azulejos Hispano-Mouriscos.

4. REPRODUÇÕES CERÂMICAS

4.1. Procedimento experimental / metodologia

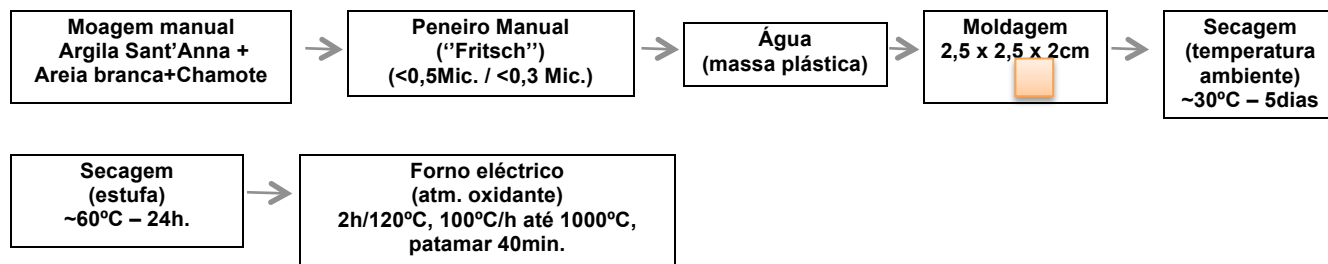
4.1.1. Preparação das reproduções cerâmicas

As matérias-primas usadas na reprodução cerâmica foram seleccionadas com base nos resultados da análise de μ -PIXE da composição do corpo cerâmico e vidrados estaníferos brancos da colecção TRL. Estes serviram de referência para a escolha de uma argila calcítica local (Lisboa), com valores semelhantes em CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O e K_2O . Parte dos procedimentos técnicos (preparação de vidrado e pastas) têm como base a literatura técnica, procedimentos Islâmicos (moldagem, secagem) [3, 8, 40, 41, 42, 62], e os tratados de Abu'l Qasim e Cipriano Piccolpasso [10, 68]. Com base na análise mineralógica realizada às pastas cerâmicas da colecção TRL estimou-se uma temperatura de cozedura de $\approx 1000^\circ\text{C}$.

4.1.1.1. Corpo cerâmico

A argila (Santa'Anna – Lisboa) usada na reprodução do corpo cerâmico, foi escolhida por ser local, de natureza calcítica, com uma composição o mais aproximado ao observado na colecção TRL. Os valores da composição da argila dado na análise μ -EDXRF são de 15%(m/m) CaO , 5%(m/m) Fe_2O_3 , 56%(m/m) SiO_2 e 19%(m/m) Al_2O_3 , (Anexo V). Esta argila sofreu um tratamento de limpeza, com lavagem, peneiramento manual (peneiro "Retsch" – malha 2 (<2mm)) e secagem (estufa a 60°C , $\approx 36\text{h}$), para posterior moagem manual. O chamote (resíduo cerâmico triturado) usado na receita resulta da argila Sant'Anna cozida, previamente num forno a 980°C , e moída manualmente. A areia branca usada é regional (Benavente) e tem uma composição quartzosa (Anexo V), tal como referido no tratado de Abu'l Qasim [10]. A areia foi moída antes de adicionada na receita. A receita usada no corpo cerâmico,

90% Sant'Anna+5% Chamote+5% Areia branca, R-20, parte de um apuramento de vários ensaios. Esta tem uma estrutura e coloração creme/rosa, similar ao observado na colecção TRL. Os procedimentos são dados abaixo:



4.1.1.2. Vidrado estanífero branco opaco

O vidrado estanífero branco foi preparado em fritagem, tendo como base a informação do Tratado de Abu'l Qasim e de Cipriano Piccolpasso [10, 68]. Nestas receitas, é mencionado que o vidrado branco é preparado a partir do composto estanato de chumbo, uma calcinação prévia de estanho e chumbo metálicos, num forno. Para fazer a fritagem, eram adicionadas areia e cinzas, que iam a calcinar no forno. Neste caso, o composto de estanato de chumbo foi preparado com reagentes químicos (PbO (Sigma-Aldrich) e SnO_2 (Aldrich), ambos com pureza >99%), na proporção (1:1), numa mufla eléctrica num ciclo de 5°C/min. até 950°C, patamar 1h. A este composto branco (22%(m/m) estanato de chumbo) foram adicionados, os reagentes químicos de 34%(m/m) SiO_2 , 38%(m/m) PbO , (3%(m/m) K_2O e 3%(m/m) Na_2O , da marca (PbO (Sigma-Aldrich), SiO_2 (Sigma-Aldrich), NaCO_3 (Sigma-Aldrich), KCO_3 (Sigma-Aldrich), todos com pureza >99%). A mistura foi moída e colocada num cadinho de alumina que foi ao forno eléctrico, num ciclo de 100°C/h até 1100°C com patamar de 6h, arrefecimento em água. Após este processo, a fritagem (F3) é retirada do cadinho e moída até um pó branco fino (Anexo V). As proporções usadas respeitam os resultados da análise de $\mu\text{-PIXE}$, dos vidrados brancos da colecção TRL.

4.1.1.3. Reprodução cerâmica com vidrado estanífero branco

A reprodução com o corpo cerâmico, R-20, na qual foi aplicada a fritagem (F3), ambos produzidos como descrito anteriormente, foi realizada em duas vias, numa monocozedura (F-1C) e dupla cozedura (F-2C). O ciclo de cozedura usado foi 2h/120°C, 100°C/h até 1000°C, patamar 40min. A fritagem é aplicada sobre o corpo cerâmico em suspensão de água com pincel.

4.2. Caracterização das reproduções

4.2.1. Resultado da reprodução cerâmica

As reproduções cerâmicas apresentadas abaixo, correspondem, à realização do procedimento anteriormente descrito, em que a figura 4.1., resulta da monocozedura (F-1C) e figura 4.2., resulta da dupla cozedura (F-2C).



Fig. 4.1. Reprodução cerâmica com frita estanífera, numa monocozedura (F-1C).



Fig. 4.2. Reprodução cerâmica com frita estanífera, numa dupla cozedura (F-2C).

A amostra com monocozedura F-1C apresenta uma superfície menos coesa e irregular (marca de bolhas), comparativamente com a amostra de dupla cozedura F-2C, com uma superfície brilhante, uniforme e sem alteração da cor branco. Portanto, a dupla cozedura F-2C apresenta um aspecto similar ao observado nos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL. Este resultado, está de acordo com a literatura que refere que as reproduções cerâmicas com pastas calcíticas, exigem uma dupla cozedura, devido à estabilidade das pastas [22].

4.2.2. Caracterização química/morfológica e mineralógica

4.2.2.1. Corpo cerâmico - Pastas

A observação no microscópio óptico do corpo cerâmico da reprodução, C-2C, revela uma estrutura coesa, cor creme/rosa, característico das pastas calcíticas cozidas a temperaturas $\approx 1000^\circ\text{C}$ [19, 20, 29, 33]. Apresenta algumas inclusões de baixa granulometria, tal como na colecção TRL, (Anexo III e Anexo VI).

A composição química deste corpo cerâmico, C-2C, obtido através da análise por μ -PIXE, apresenta como óxidos maioritários, o $\text{SiO}_2 55\%(\text{m/m})$, o $\text{CaO} 17\%(\text{m/m})$ e o $\text{Al}_2\text{O}_3 15\%(\text{m/m})$. Estes valores são característicos de pastas calcíticas, muito similares aos obtidos na colecção TRL, tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição química (%m/m) com valores normalizados, do corpo cerâmico na reprodução cerâmica comparado com a colecção TRL, através análise por μ -PIXE.

		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Pastas ^a												
C-2C	-	0,99	2,46	14,96	55,20	0,42	0,20	2,30	17,46	0,94	0,00	4,44
TRL ^b	Média	1,07	3,16	12,89	54,02	0,19	0,13	1,93	20,08	0,64	0,09	4,90
	Desvio Padrão	0,25	0,55	0,90	4,0	0,08	0,05	0,31	3,74	0,05	0,02	0,33

^a corpo cerâmico (R-20,90% Sant'Anna+5% Chamote+5% Areia Branca); ^b TRL- média das pastas cerâmicas na colecção do TRL. A amostra TRL010/230 não foi contabilizada(excepção, pasta vermelha).

A nível mineralógico, na análise por DRX no corpo cerâmico C-2C, identificaram-se como fases maioritárias os minerais de quartzo (α -SiO₂), gehlenite (Ca₂Al(AlSiO₇)), diópsido (CaMg(SiO₃)₂), e plagióclases (anortite(CaAl₂Si₂O₃)), (tabela 4.2.). Este tipo de minerais foi também identificado nos

azulejos TRL, capítulo 3. A literatura considera-os característicos de temperaturas $\approx 1000^{\circ}\text{C}$, em pastas calcíticas [26, 29, 33, 43, 44, 66, 67, 69].

Tabela 4.2. Resultados da caracterização por DRX do corpo cerâmico (reprodução e original).

Amostras	Quartzo	Calcite	Plagioclases		Gehlenite	Ilite	Diópsido	Wollastonita	Hematite
			Anortite	Albite					
R-20	X	-	X	-	X	-	X	-	X
TRL	X	X	X	X	X	X	X	X	-

Legenda: X (presença do mineral); - (ausência do mineral).

4.2.2.2 Vidrado branco

A observação ao microscópio óptico da reprodução com monocozedura (F-1C) e dupla cozedura (F-2C), revelou um vidrado branco opaco e com bolhas [26, 34, 22]. As amostras F-1C e F-2C apresentam duas zonas distintas na frita branca. A zona junto ao corpo cerâmico é transparente e a zona junto à superfície é branco opaco, tanto para a mono ou dupla cozedura. A separação é maior na monocozedura (F-1C), o que pressupõe uma migração dos cristais de SnO_2 para a superfície, figura 4.4. e figura 4.6..

Os vidrados após uma e duas cozeduras foram analisados por μ -PIXE e os resultados estão na tabela 4.3., juntamente com a receita inicial do vidrado e a composição média dos originais que lhe serviu de base.

Tabela 4.3. Composição química (%m/m) com valores normalizados, do vidrado estanífero branco opaco (frita) na reprodução cerâmica comparado com a colecção TRL, através de análise por μ -PIXE.

Vidrados	Número de cozedura	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SnO ₂	PbO
TRL ^b		2,31	0,45	1,95	40,41	0,00	0,46	2,70	2,43	0,12	0,01	0,51	6,10	42,60
		0,63	0,07	0,13	2,44	0,00	0,16	0,40	0,44	0,05	0,01	0,06	0,45	3,18
Receita F3 ^a	-	3,00	0,00	0,00	34,00	0,00	0,00	3,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,00	49,00
F-2C	2	2,31	0,18	0,97	31,92	0,00	0,00	1,93	1,01	0,00	0,00	0,11	11,82	49,77
F-1C	1	2,94	0,32	3,07	34,23	0,00	0,00	2,76	1,65	0,00	0,00	0,75	6,72	47,57

^a Receita inicial da frita F3 (produzida com estanato de chumbo); ^b TRL- Média dos vidrados brancos – colecção TRL. A amostra TRL011/09 não foi contabilizada (excepção pelo tipo de vidrado branco).

A reprodução com dupla cozedura, F-2C, apresenta teores de PbO 49%(m/m) e SiO₂ 32%(m/m). Na monocozedura, F-1C, o teor de PbO diminui e de SiO₂ é igual à receita inicial. Possivelmente, resulta de alguma difusão do PbO [35]. O terceiro óxido maioritário, o SnO₂, apresenta um valor de 11%(m/m) na F-2C, semelhante à receita inicial. Para a F-1C, este valor de SnO₂ é menor, 6%(m/m), possivelmente porque a zona de análise corresponderá à camada transparente da frita. A presença dos óxidos minoritários, como Al₂O₃, MgO, CaO e Fe₂O₃, tanto na monocozedura, F-1C e dupla cozedura F-2C, sem estarem presentes na receita inicial da frita F3, é revelador da forte difusão/migração, vidrado/chacota. No entanto, a difusão/migração é maior na monocozedura F-1C. Na dupla cozedura, F-2C as pastas são mais estáveis, com menor migração/difusão. Estes resultados estão de acordo com o estudo de Molera et al., para vidrados plúmbicos transparentes [22]. A ausência de TiO₂, S e Cl, nas amostras F-2C e F-1C, relativamente à sua presença nos azulejos TRL, pressupõe o uso de fluxo de cinzas de plantas, areias, nas receitas dos azulejos TRL ou alguma contaminação (contexto arqueológico) [29, 50].

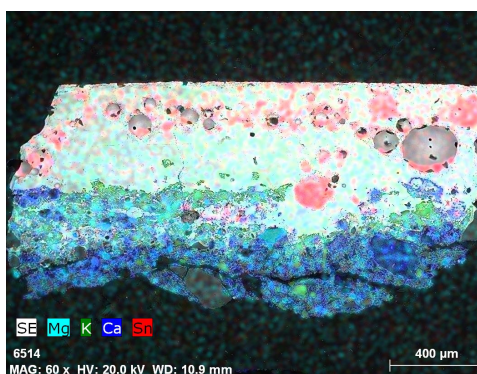


Fig. 4.3. Distribuição dos agregados de cassiterite (SnO_2) na frita e interface da reprodução com monocordura, F-1C, análise por SEM-EDS; Legenda: Sn-estanho; k-verde; Ca-azul; Mg-turquesa.

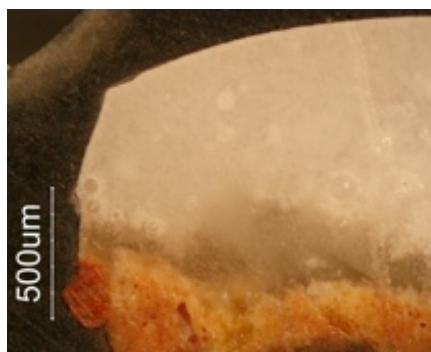


Fig. 4.4. Imagem do vidrado na reprodução com monocordura, F-1C, observação ao M.O., ampliação 50x.

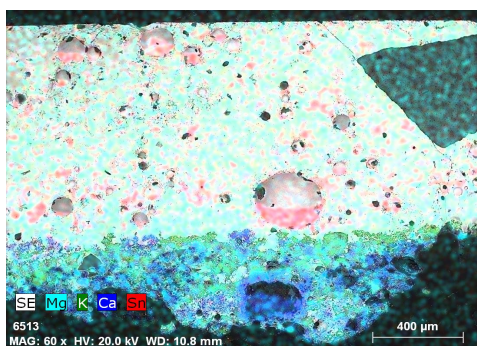


Fig. 4.5. Distribuição dos agregados de cassiterite (SnO_2) na frita e interface da reprodução com dupla cozedura, F-2C, análise por SEM-EDS; Legenda: Sn-estanho; k-verde; Ca-azul; Mg-turquesa.

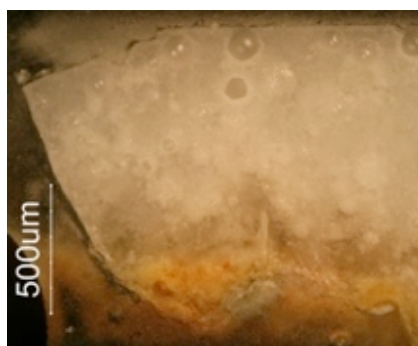


Fig. 4.6. Imagem do vidrado na reprodução com dupla cozedura, F-2C, observação ao M.O., ampliação 50x.

A morfologia do vidrado com monocordura (F-1C) e dupla cozedura (F-2C) observada na análise por SEM-EDS, figura 4.3. e figura 4.5., é considerada homogênea, embora não tanto quanto os vidrados brancos na coleção TRL. A presença e tamanho de bolhas, é quase idêntico em ambas as reproduções F-1C e F-2C, o que contraria a literatura, que refere menores bolhas na dupla cozedura [22]. Mas ambas apresentam mais bolhas e de maiores dimensões, do que na coleção TRL. A distribuição do estanho não é uniforme, sobretudo na monocordura, com a formação de camadas distintas, transparente e opaco com estanho na superfície, figura 4.3. e figura 4.5. (Anexo VI). Na literatura este fenómeno da separação do SnO_2 numa camada transparente/opaca, de distribuição não uniforme é relativo ao início da técnica de vidrados estaníferos [46, 49]. Esta distribuição dos cristais de SnO_2 , com poucos aglomerados é praticamente a mesma observada nos azulejos originais, o que supõe o uso de frita nos azulejos do TRL. A literatura refere o uso de frita, anterior ao séc. XIII [20, 27, 29].

A espessura de interface é maior ($240\mu\text{m}$) na monocordura F-1C do que na dupla cozedura F-2C. A menor interface na dupla cozedura (entre $70\text{-}95\mu\text{m}$), tem valores aproximados aos observados nos vidrados brancos da coleção TRL, entre $50\text{-}80\mu\text{m}$ (capítulo 3). No entanto, estes valores são diferentes dos referidos na literatura, para vidrados plúmbicos sem estanho, onde na dupla cozedura a espessura de interface tem valores entre $5\text{-}10\mu\text{m}$ e na monocordura tem valores superiores [29, 35]. Em ambas as reproduções na zona de interface existem cristais com K, Ca, Na, Mg, Al. Nos azulejos Hispano-Mouriscos TRL, a interface é da mesma natureza. A análise μ -Raman realizada na zona de interface, em ambas as reproduções, identificou maioritariamente minerais, (ANEXO VI), ortoclase (KAlSi_3O_8), leucite ($\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$),

wollastenita (CaSiO_3), wollastenita + hematite. Na zona de vidrado é mais frequente a presença de quartzo ($\alpha\text{-SiO}_2$) e cassiterite (SnO_2). Como foi referido anteriormente, a presença de Fe, Mg, Ca, Al, no vidrado da reprodução de monoczedura F-1C e dupla cozedura F-2C, revela que existe difusão/migração de minerais entre o corpo cerâmico e o vidrado durante a cozedura. Nas imagens, figura 4.3. e figura 4.5., as bolhas arrastam algumas inclusões durante a cozedura, um fenómeno referido na literatura [20, 21, 28, 37].

4.2.2.3. Conclusões

A frita estanífera F3, quando colocada sobre o corpo cerâmico, ambos cozidos a 1000°C , numa monoczedura (F-1C) e dupla cozedura (F-2C), apresenta algumas diferenças. A dupla cozedura, F-2C, apresenta maior homogeneidade, distribuição de cristais de SnO_2 uniforme, superfície branco, opaco, brilhante e uniforme. Na sua composição química, os óxidos mantêm os valores aproximados à receita inicial F3. Na monoczedura, F-1C, a superfície do vidrado é irregular e menos coesa. A distribuição dos cristais não é tão uniforme, com formação de camadas, opaco na superfície, transparente junto à interface. Na composição química os teores de PbO , são menores e os de SiO_2 são iguais à receita inicial. Em ambas as reproduções, os óxidos de Al, Fe, Ca e Mg, surgem no vidrado por difusão/migração, sem constarem na receita inicial. O menor teor destes óxidos na dupla cozedura, comprova a maior estabilidade das pastas na dupla cozedura com menor trocas de difusão/migração. A zona de interface, de menor espessura, com presença de bolhas e inclusões, é também característico da dupla cozedura. A caracterização mineralógica observada na reprodução cerâmica R-20, pasta calcítica, cor creme/rosa, está de acordo com o esperado para a cozedura a 1000°C e segue em linha com o observado nos azulejos TRL.

4.2.3. Caracterização física das reproduções cerâmicas

4.2.3.1. Porosidade aberta, densidade e distribuição do tamanho de poros

A comparação entre os resultados do estudo de porosidade aberta e o teor máximo de água absorvido da reprodução cerâmica seleccionada (90%argila Sant'Anna+5%Chamote+5%Areia branca) e os azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL, estão representados na figura 4.7..

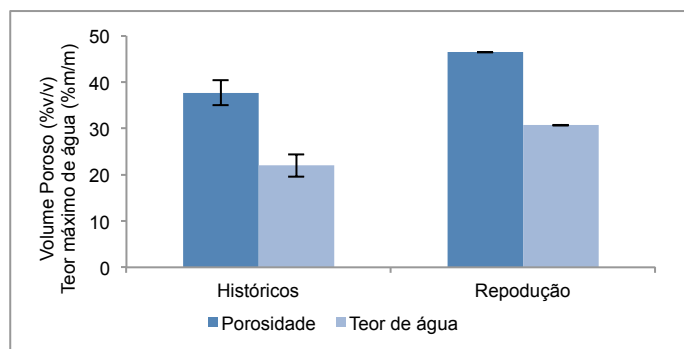


Fig. 4.7. Valores de porosidade e teor máximo de água absorvido, reprodução cerâmica versus azulejos Hispano-Mourisco da colecção TRL.

Nota: Cálculo usando a média ponderada das amostras.

Na tabela 4.4. e figura 4.7. observa-se que os valores de porosidade aberta encontrados na reprodução cerâmica são superiores ao dos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL estudados, sendo de igual

modo o teor máximo de água absorvido superior. Na reprodução cerâmica o valor da densidade real é ligeiramente superior e o da densidade aparente bastante inferior, o que reflete a existência de um maior volume poroso da reprodução em relação aos azulejos históricos.

Tabela 4.4. Valores de porosidade aberta, teor máximo de água e densidade dos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL versus reprodução.

Gama de valores	Az. Hispano-Mouriscos (TRL) média (gama de valores)	Reprodução (média)
Porosidade aberta (%v poros /v total)	38± 3 (30-42)	47±0,1
Teor Max. Água (%g água /g amostra)	22± 2 (16-26)	30±0,1
Densidade real (kg/m ³)	2761± 34 (2630-2800)	2830±0
Densidade aparente (kg/m ³)	1746±84 (1820-1920)	1515±5

Na figura 4.8. está representada a curva de distribuição do tamanho dos raios dos poros da reprodução cerâmica, que apresenta um perfil unimodal com valores superiores ao dos azulejos Hispano-Mouriscos (gama 0,003-1µm, moda principal 0,2-0,3 µm e moda secundária 0,01-0,03 µm), nomeadamente raios de poro na gama de 0,05 e 2 µm com moda a cerca de 0,5 µm.

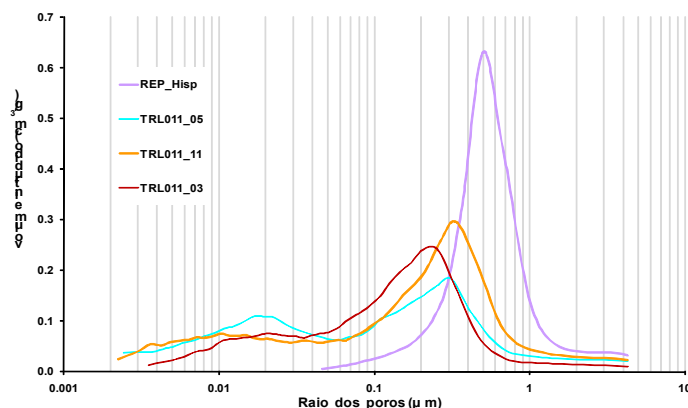


Fig. 4.8. Curvas de distribuição do tamanho de poro obtidas por MIP do corpo cerâmico dos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL versus a reprodução.

Os resultados obtidos podem indicar o uso de uma diferente granulometria das matérias-primas, maior quantidade de água na preparação da pasta ou condições de temperatura/tempos de cozedura diferentes dos utilizados na produção dos azulejos históricos. A influência destas variáveis teria porém de ser analisada num estudo de produção de reproduções sistemático.

4.2.3.2 Coeficiente de absorção de água por capilaridade e capacidade de imbibição

A figura 4.9., apresenta a comparação das curvas de absorção de água por capilaridade obtidas na reprodução cerâmica e as curvas obtidas para amostras de azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL.

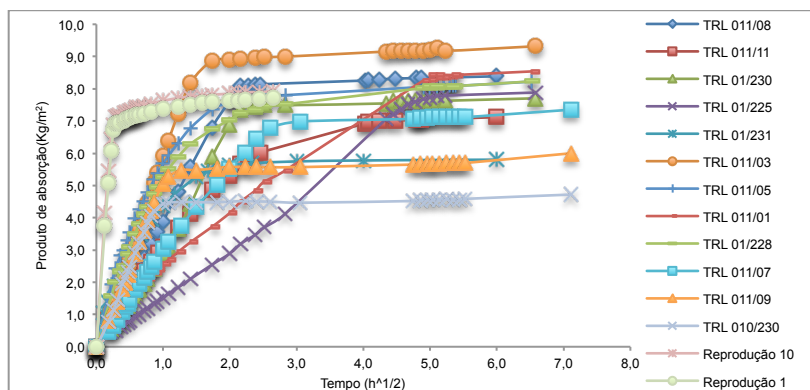


Fig. 4.9 Comparação das curvas da capacidade de absorção de água por capilaridade, dos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL com a reprodução cerâmica.

O valor médio do coeficiente de capilaridade verificado na reprodução cerâmica, $27 \pm 0,4$ ($\text{Kg/m}^2/\text{h}^{1/2}$), é superior ao obtido nos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL estudados, de $3,6 \pm 1,4$ ($\text{Kg/m}^2/\text{h}^{1/2}$). Na reprodução cerâmica a capacidade de imbibição é superior (27% m/m), aos valores obtidos nos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL, que variam entre (16% - 20% m/m) com excepção da amostra TRL010/230, que possui uma capacidade de absorção no valor 13% m/m). Esta diferença nos resultados é explicada devido às diferentes características da estrutura porosa, com poros maiores e maior volume poroso da reprodução em relação aos azulejos históricos e da inexistência de possíveis contaminações (vestígios de argamassas e sujidade) adquiridas ao longo do tempo na superfície dos azulejos que alterem as características de absorção da superfície da chacota dos azulejos.

4.2.3.3. Conclusões

A reprodução cerâmica estudada tem um coeficiente de capilaridade, porosidade aberta, densidade real e teor máximo de água absorvido superior aos valores verificados nos azulejos Hispano-Mouriscos (TRL) e nos azulejos históricos, séc. XVIII [74]. As análises físicas realizadas na reprodução cerâmica, revelaram que o método de produção e/ou matérias-primas utilizadas na preparação desta reprodução cerâmica tem de ser optimizado, de modo a aproximar-se das propriedades físicas a nível das características da estrutura porosa, densidade e comportamento à água dos azulejos históricos da colecção TRL. É de notar porém, que as propriedades que os azulejos históricos apresentam podem também ter sofrido algumas alterações ao longo do tempo, devido a processos de degradação e/ou contaminação, não correspondendo exactamente às propriedades exibidas à saída do forno (tal como as obtidas na reprodução). Informação sobre a possível alteração das propriedades físicas das chacotas com o tempo é escassa ou inexistente, levando a que não possa ser tida em consideração na tentativa de obtenção da reprodução cerâmica e estudo do processo de manufatura dos azulejos históricos. Os resultados obtidos representam assim um bom ponto de partida para um estudo mais sistemático de tentativa de reprodução das chacotas cerâmicas dos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL.

5. CONCLUSÃO

5.1. Síntese de resultados

O estudo sistemático de caracterização química e física realizado na colecção TRL, permitiu retirar algumas conclusões e contextualizar esta colecção no panorama azulejar desta época.

Na caracterização química da colecção TRL, observaram-se vidrados tipicamente plúmbicos com teores de PbO entre 36-59%(m/m). Nas cores branco e azul, identificou-se o SnO₂, como opacificante entre 4-11%(^m/_m). As outras cores, verde, âmbar e castanho, têm um menor teor de SnO₂, entre 0,4-2%(m/m). Os vidrados azuis (TRL) apresentam combinações do tipo Co-Fe-Ni-Cu e alguns têm As₂O₃. A presença de As₂O₃, permite determinar a possível datação e proveniência, posterior ao séc. XVI, na Alemanha. Nos vidrados castanhos observou-se uma combinação de Mn com Fe₂O₃ e BaO, excepto uma amostra que não tem BaO. As pastas cerâmicas, apresentam uma composição com SiO₂ entre 44-59%(m/m), CaO entre 16-28%(m/m) e Al₂O₃ entre 11-14%(m/m), típica de pastas calcíticas. Em termos comparativos, os vidrados brancos (TRL) têm quantidades de PbO e SnO₂ diferentes do observado na colecção SCV [29] mas semelhantes à colecção SAC [30]. E as pastas cerâmicas calcíticas de TRL são similares ao observado na colecção PNS e SCV. Ao nível da morfologia, no geral, os vidrados são homogêneos, com cristais de SnO₂ de pequenas dimensões, espessura de interface reduzida, poucas bolhas, algumas inclusões, o que pressupõe o uso de frita, numa dupla cozedura, que na literatura refere como característico da técnica Islâmica, séc. XIII [19, 20, 21]. A mineralogia observada na zona interface e inclusões, são feldspatos potássicos, diópsido, feldspatos cálcicos e wollastenita, o que remete para temperaturas de cozedura de ≈1000°C [43, 53, 64, 65, 70]. Nas pastas cerâmicas, foram identificados os mesmos minerais de plagioclases cálcicas, diópsido, wollastenita, gehlenite e calcite, típicos das mesmas temperaturas de ≈1000°C.

Com a caracterização física da colecção TRL obteve-se informação importante e rara sobre a estrutura porosa, densidade e comportamento à água que estes azulejos apresentam. No geral, as suas características físicas são diversificadas, com coeficientes de absorção de água por capilaridade entre 1,5 e 6,1 (Kg/m²/h^{1/2}), teores de absorção máximo de água 16-26%(m/m), distribuição do tamanho de poro bimodal porosidade aberta entre 30 e 42%(v/v), densidades reais entre 2630-2800 kg/m³ e densidades aparentes entre 1620 a 1920 kg/m³. Através deste estudo não foi possível obter informação clara que diferenciasses as possíveis matérias-primas usadas e a tecnologia de produção. Observara-se porém valores médios de porosidade aberta para azulejs planos inferiores aos das outras tipologias, o que reforça a possibilidade de terem sido produzidos em épocas ou utilizando tecnologias distintas.

Na reprodução cerâmica foi realizada uma pasta calcítica (90% Sant'Anna+5% Chamote+5% Areia), cor creme/rosa, cuja composição é de SiO₂55%(m/m), CaO17%(m/m) e Al₂O₃15%(m/m). A mineralogia observada é de feldspatos cálcicos e diópsido. No geral esta pasta é idêntica à da colecção TRL. O vidrado estanífero branco (frita), (≈11%(m/m) SnO₂, PbO, SiO₂, com fundentes K₂O e Na₂O), colocado sobre a pasta, cozido a ≈1000°C, foi realizado em duas vias, uma monocozedura (F-1C) e uma dupla cozedura (F-2C) de acordo com os resultados observados na colecção TRL. O vidrado estanífero branco (frita) na dupla cozedura tem um aspecto brilhante, liso, opaco. Contrariamente ao da monocozedura com

o vidrado irregular. A composição do vidrado após cozedura é, para F1-C, de PbO 49%(m/m), SiO₂ 34%(m/m) e SnO₂ 7%(m/m), e para F2-C de, PbO 48%(m/m), SiO₂ 32%(m/m) e SnO₂ 11%(m/m). Ao nível da morfologia, ambas as reproduções têm vidrados homogêneos e a espessura da interface na dupla cozedura é menor (70-95µm). A distribuição dos cristais de SnO₂ é uniforme na dupla cozedura. O mesmo não se verifica na monocozedura, com uma divisão por camadas (opaco/transparente). As bolhas resultantes da decomposição/digestão das matérias-primas do corpo cerâmico durante a cozedura, são idênticas em ambas, monocozedura e dupla cozedura. Estas reproduções permitiram comprovar a existência de difusão, migração de minerais do vidrado/chacota e vice-versa. No geral, a reprodução com dupla cozedura, é muito semelhante ao observado na colecção TRL, ao nível da interface, inclusões, homogeneidade, brilho, adesão e mineralogia. O que pode ser indicativo da tecnologia de produção aplicada na colecção TRL, dupla cozedura a ≈1000°C, ciclo lento, numa atmosfera oxidante.

Na caracterização física da reprodução cerâmica os valores de um coeficiente de capilaridade, porosidade aberta, densidade real e teor máximo de água absorvido são superiores aos valores verificados na colecção TRL. Isto poderá significar que o método de produção e/ou matérias primas utilizadas na preparação da reprodução cerâmica ainda tem de ser optimizados de modo a aproximar-se das propriedades físicas a nível das características da estrutura porosa, densidade e comportamento à água dos azulejos TRL.

5.2. Vias de investigação

Esta foi a primeira colecção de azulejos Hispano-Mouriscos de Lisboa, estudada através de uma caracterização química, mineralógica e física. Esse estudo serviu para o desenvolvimento de um plano experimental com a reprodução de uma frita estanífera branca opaco e um corpo cerâmico que veio responder a algumas questões mas também suscitou interrogações, susceptíveis de investigação futura, aqui indicadas.

Ao nível das reproduções cerâmicas, pretende-se definir um padrão de tecnologia de produção aplicado e testar algumas vertentes de receitas (proporções, matérias-primas, procedimentos), referidos nos tratados, como Abu'l Qasim e Cipriano Piccolpasso. Para tal, é necessário realizar um maior número de reproduções cerâmicas com frita estanífera branca em pastas calcíticas (diferentes granulometrias), em que se faz variar os parâmetros de ciclo de cozedura (temperatura de cozedura e tempo de cozedura), assim como a atmosfera de cozedura (oxidante), num forno eléctrico e tradicional (lenha).

Por outro lado, pretende-se testar a difusão dos diferentes óxidos de transição, nos vidrados coloridos, concretamente os teores de SnO₂, e os teores de CoO (azul), CuO (verde), Fe₂O₃ (âmbar), MnO (castanho), nestes vidrados. A dúvida reside na distribuição e coloração destes óxidos, que será uniforme e homogênea no vidrado, a que ciclo de cozedura? A tecnologia de produção empregue em todas as cores é a mesma? É necessário desenvolver um estudo comparativo de reproduções preparadas com diferentes receitas e diferentes ciclos de cozedura para perceber a morfologia dos vidrados e tecnologia de produção empregue em cada deles.

Estes são apenas alguns pontos que merecem esclarecimento numa investigação sistemática, de forma a clarificar e valorizar este nosso reconhecido património azulejar perspectivando a sua preservação cultural e artística.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Trindade, R., 2007. "Revestimentos Cerâmicos Portugueses-Meados séc. XIV à primeira metade do séc. XVI". Edições Colibri.FCSH. Lisboa. Abril.
- [2] Santos, R., 1957. "O Azulejos em Portugal". Lisboa. Editorial Sul Limitada.
- [3] Porter, V., 2008. "Islamic Tiles". The British Museum Press. London.
- [4] Tite, M.S., 1987. "Characterisation of early vitreous materials". *Archeometry* 29, pp. 21-34.
- [5] Mason, R.B., Tite, M.S., 1994. "The beginnigs of Islamic Stonepaste Technology". *Archeometry*, 36, pp. 77-91.
- [6] Matthes, Wolf E., 1990. "Vidriados Cerámicos: Fundamentos, Propriedades, Recetas, Métodos". Ediciones Omega, S.A.. Barcelona.
- [7] Sabo, R., Falcato, N.,1998. "Azulejos: Arte e História". Lisboa: Edições Inapa.
- [8] Costa, M., 2013. "Estudo de azulejos do século XIX e desenvolvimento de réplicas". Tese de Doutoramento. Departamento de Engenharia Civil – Universidade de Aveiro.
- [9] Riccardi, M.P., Duminuco, P., Tomasi, C., Ferloni, P.,1998. "Thermal, microscopic and X-ray diffraction studies on some ancient mortars". *Terchimica Acta* 321. ELSEVIER. Pp. 207-214.
- [10] Allan, J.W., 1973. "Abu'l-Qasim's Treatise on Ceramics". Iran. Vol. 11.
- [11] Allan, J.W., 1973. "The history of so-called egyptian faience in Islamic Persia: investigations into Abu'l-Qasims Treatise". *Archaeometry* 15, 2, pp. 165-173.
- [12] Garcia, M., s/d.. "Patern centro produtor de cerâmica dorada en la edad media". VI Congresso Ibérico de Arqueometria.
- [13] Caviro, B. M., 1991. "Cerámica HispanoMusulmana – Andalusi y Mudéjar". Ediciones El Viso.
- [14] Parra, J., 1994. "Azulejos: Painéis do Séculos XVI ao Século XX". Santa Casa da Misericórdia de Lisboa. Volume I.
- [15] Iñáñez, J. G., 2003-2005. "Caracterització arqueomètrica de la ceràmica vidrada decorada de la Baixa Edat Mitjana al Renaixement als centres productors de la Península Ibèrica". Tesi doctoral de ciències de l'Antiguitat. Departament de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia.
- [16] Mannoni, T., 1972. "Analisi mineralogiche e tecnologiche dele ceramiche medieval – Nota II". V Atti dei Convehgni Internazionali della Ceramica, Centro Ligure per la Storia della Ceramica, Albisola.
- [17] Bazzana, A., 1980. "Céramiques méievales: Les méthodes de la descroption analytique appliquées aus productions de l'Espagne Orientale". *Les poteries décorées. Mélanges de la Casa de Velázquez*, 16, pp. 57-95.
- [18] Bazzana, A., Montmessin, Y., 1985. "La céramique islamique du Musée archéologique provincial de Jaén (Espagne)".
- [19] Molera,J., Vendrell-Saz, M., 2001. "Chemical and Textural Characterization of Tin glazes in Islamic Ceramics from eastern Spain". *Journal of Archaeological Science*, 28, pp. 331-340.
- [20] Vendrell-Saz, M., Molera, J., Roqué, J., Pérez-Arantegui, J., 2006. "Islamic and Hispano-Moresque(mudéjar) lead glazes in Spain: A technical approach". *The Geological Society of London*, 257, 163-173.
- [21] Molera, J., Vendrell-Saz, M., García-Vallés, M. Pradell, T., 1997b. "Technology and colour development of Hispano-Moresque lead-glazed pottery". *Archeometry* 39 (1), 23-39.
- [22] Molera, J., Pradell, T., Merino, L., García-Vallés, M., García-Orellana, J., N. Salvadó, Vendrell-Saz, M. 1997. "La Tecnologia de la ceràmica Islàmica y Mudéjar".CAESARAUGUSTA-73, pp.: 15-41.

- [23] Pérez-Arantegui, J.M. Ortega y C. Escriche, s./d.. "La tecnología de la cerámica mudéjar entre los siglos XIV y XVI: Las producciones esmaltadas de las zonas de Teruel y Zaragoza". VI congreso Ibérico de arqueometría.
- [24] Molera, J., Garcà, M., Pradell, T., Vendrell-Saz, M., 1996. "Hispano-moresque pottery production of the fourteenth-century workshop of Testar del Moli (Paterna, Spain)". *Archeometry*, 38, pp. 67-80.
- [25] Molera, J., Pradell, T., Mesquida, M., Vendrell-Saz, M., s./d.. "Características tècniques y processos de producció de las cerámicas del s.XII-XIII en Paterna". *Las olleras de Paterna- Tecnología cerámica-Siglos XII Y XIII. Volumen I. Ajuntament de Paterna. Museu Municipal de ceràmica.*
- [26] Pradell, T., Molera, J., Salvadó, N., Labrador, A., 2001. "Synchrotron radiation micro-XRD in the study of glaze technology". *Appl.Phys. A*, 99, pp. 407-417.
- [27] Molera, J., Pradell, T., Salvadó, N., Vendrell-Saz, M., 2009. "Lead frits in Islamic and Hispano-Moresque glazed productions".
- [28] Duminuco, P., Messiga, B., Riccardi, M.P., 1998. "Firing process of natural clays. Some microtextures and related phase compositions". *Termochimica Acta* 321. ELSEVIER. Pp.185-190.
- [29] Coentro, S., Trindade, R., Candeias, A., Alves, L., Silva, R., Muralha, V., 2014. "Hispano-Moresque ceramic tiles from the Monastery of Santa Clara-a-Velha (Coimbra, Portugal)". *Journal of Archaeological Science* 41, pp. 21-28.
- [30] Ferreira, L., Conceição, D., Ferreira, D., Santos, L., Casimiro, T., Machado, I., 2014. "Portuguese 16th century tiles from Santo António da Charneca's kiln: a spectroscopic characterization of pigments, glazes and pastes". *Journal Raman Spectroscopy*.
- [31] Buxeda, J. & Garrigós, 1999. "Alteration and contamination of archaeological ceramics: the perturbations problem". *Journal of archaeological science*, 26, pp. 295-313.
- [32] Molera, J., Mesquida, M., Pérez-Arantegui, J., Pradell, T., Vendrell-Saz, M., 2001. "Lustre recipes from a medieval workshop in Paterna". *Archaeometry*, 43, pp. 455-460.
- [33] Molera, J., T. Pradell, M. Vendrell-Saz, 1998. "The colour of Ca-rich ceramic pastes: origin and characterization". *Applied Clay Science*, 13, pp. 187-202.
- [34] Molera, J., Pradell, T., Salvadó, N., Vendrell-Saz, M., 1999. "Evidence of Tin Oxide Recrystallization in Opacified Lead Glazes". *J.Am. Ceramics Soc.*, 82 [10].
- [35] Molera, J., Pradell, T., Salvadó, N., Vendrell-Saz, M., 2001. "Interactions between clay and bodies and lead glazes". *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [5], pp. 1120-28.
- [36] Bishop, C., Tang, M., Cannon, R., Carter, W., 2006. "Continuum modelling and representations of interfaces and their transitions in materials". *Materials Science and Engineering A* 422, pp. 102-114.
- [37] Vendrell, M., Molera, J., Tite, S., 2000. "Optical properties of tin-opacified glazes". *Archaeometry* 42, 2.
- [38] Tite, M. S., Freestone, I., Vendrell-Saz, M., Molera, J., Noode, K., Mason, R., 1998. "Why lead glazes?". *Archeometry*, 40, pp. 241-260.
- [39] Garrigós, J. B., Ontiveros, M. A. C., 1995. "Identificación y significado de la calcita secundaria en cerámicas arqueológicas". *Complutum*, 6, pp. 293-309.
- [40] Peterson, S., 2000. "The craft and art of clay". Third edition. London.
- [41] Plaquette, 1982. "A la reencontre de la poterie modelée en Algérie". Ministère de l'Agriculture et de la Révolution Agraire, s.l., s.n.a.
- [42] Garcia, M.M., s./d.. "La producción alfarera de Paterna en la primera mitad del siglo XVI". *Actas das 2.as Jornadas de Cerâmica Medieval e Pós-Medieval*, pp. 267-281.
- [43] Rathossi, C., Pontikes, Y., 2010. "Effect of firing temperature and atmosphere on ceramic made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour". *Journal of the European Ceramic Society* 30.
- [44] Trindade, M. J., Dias, M.I., Coroado, J., Rocha, F., 2009. "Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: a comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal". *Appl. Clay Sci.* 42, pp. 345-355.
- [45] Tite, M. S., 2009. "The production technology of Italian maiolica: a reassessment". *Journal of Archaeological Science*. Vol. 36, 10, pp. 2065-2080.

- [46] Mason, R.B., Tite, M. S., 1997. "The beginnigs of tin-opacification of pottery glazes". *Archaeometry*, 39, pp. 41-58.
- [47] Fernandes, L., 2007. "Teatro Romano de Lisboa – O palco da latinidade no extreme ocidental do império". *Pedra & Cal* nº33. Janeiro, Fevereiro, Março.
- [48] Rodrigues, A.V., 1987. "O Teatro Romano de Felicitas Julia (Lisboa)". *Revista da Ordem de Engenheiros de Dezembro*.
- [49] Tite, M., Molera, J., 1998. "Review article - Lead Glazes in Antiquity-Methods of production and reason for use".
- [50] Pradell, T., Molina, J., Pla, J., Labrador, A., 2013. "The use of micro-XRD for the study of glaze color decorations". *Appl.Phys A* 111:121-127.
- [51] Bendaoud, R., Guilherme, A., Coroado, J., Carvalho, M., Queralt, I., 2013. "Elemental mapping of Moroccan enamelled terracotta tole works (Zellij) based on X-ray micro-analyses". *Applied Radiation and Isotopes*.
- [52] Manson, R., Golombeck, L., 2003. "The petrography of Iranian Safavid Ceramics". *Journal of Archaeological Science*, 30, 251-261.
- [53] Amorós, J., Orts, M., Mestre, S., Garcia-Ten, J., Feliu, C., 2009. "Porous single-fired wall tile bodies: Influence of quartz particle size on tile properties". *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 17-28.
- [54] Roldán, C., Coll, J., Ferrero, J., 2006. "EDXRF analysis of blue pigments used in Valencian ceramics from the 14th century to modern times". *Journal of cultural heritage*, 134-138.
- [55] Pérez-Arantegui, J., Montull, B., Resano, M., Ortega, J.M., 2009. "Materials and technological evolution of ancient cobalt-blue-decorated ceramics: Pigments and work patterns in tin-glazed objects from Aragon (Spain) from the 15th to the 18th century AD". *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2499-2509.
- [56] Gratuze, B., 1997. "Lápport des analyses de verres archéologiques: études de cas". *Centre de Recherche Ernest Babelon, Orléans*.
- [57] Gratuze, B., Soulier, I., Blet, M., Vallauri, L., 1996. "De l'origine du cobalt: du verer à la céramique". *Revue d'Archéométrie*, 20.
- [58] Gratuze, B., Soulier, I., Barrandon, J., Foy, D., s/d.. "The origin of cobalt blue pigments in French glass from the thirteenth to the eighteenth centuries".
- [59] Coentro, S., Mimoso, J.M., Lima, A.M., Silva, A.S., Pais, A.N., Muralha, V.S.F., 2012. "Multi-anaytical identification of pigments and pigment mixtures used in 17th century Portuguese azulejos. *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (1), pp. 37-48.
- [60] Mirti, P., 1998. "On the use of colour coordinates to evaluate firing temperatures of ancient pottery". *Archeometry*, 40,1, 45-57.
- [61] Vendrell-Saz, M., Molera, J., Roqué, J., Pèrez-Arantegui, J., 2006. "Islamic and Hispano-Moresque (mudejar) lead glazes in Spain: a technical approach". In: Maggetti, M., Messiga, B.(Eds.). *Geomaterials in Cultural Heritage*.The Geological Society of London, London, pp. 163-173.
- [62] Demians D'Archimbaud, G., Lemoine, C., Picon, M., Vallauri, L., 1986. " Recherches de laboratoire sur les ateliers medievauX espagnols". *Segundo Coloquio Internacional de Cerámica Medieval en el Mediterraneo Occidental*. Ministerio de Cultura, Dirección General de Bellas Artes y Archivos, Toledo.
- [63] Guilherme, A., Coroado, J., Carvalho, M.L., 2009. " Chemical and mineralogical characeterization on glazes of ceramics from Coimbra (Portugal) from the sixteenth to nineteenth centuries". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 395, pp. 2051-2059.
- [64] Traoré, K., Kabré, T.S., Blanchart, P.,Jernot, J.P., Gormina, M., 2003. "Gehlenite and anorthite crystallisation from kalinite and calcite mix". *Ceram. Int.*, 29, pp. 377-383.
- [65] Hajjaji, M., Kacim, S., 2004. "Clay-calcite mixes: sintering and phase formation". *Br. Ceram. Trans.*, 103, pp. 29-32.
- [66] Zuluaga, M., Alonso-Olazabal, A., Olivares, M., Ortega, L., Murelaga, X., Bienes, J., Sarmiento, A., Etxebarria, N., 2012. " Classification of glazed potteries from christian and Muslim territories (Late Medieval Ages, IX-XIII centuries) by micro-Raman spectroscopy". *J. raman Spectrosc.*, 43, pp. 1811-1816.
- [67] Clark, R., Smith, G., 2004. " Raman microscopy in archaeological science". *Journal of archaeological science*, 31, pp. 1137-1160.
- [68] Piccolpasso, C., 1980. "The Tree books of the potter's art: i tre libri dell'arte del Vasaio". London : Scholar Press. Vol. II.

- [69] Tite, M.S., Maniatis, Y., Kavoussanaki, D., Panagiotaki, M., Shortland, A.J., Kirk, S.F., 2009. "Colour in Minoan faience". *J. Archaeol. Sci.* 36, pp. 370-378.
- [70] Cultrone, G., Sebastian, E., Cazalla, O., Torre, M. J., 1998. "Physical, mineralogical and textural features of ceramic clays from Granada province (Spain)". In *Proceedings of the 2nd Mediterranean Clay Meeting*, ed. C.S.F. Gomes. Associação Portuguesa de Argilas, Aveiro, Portugal, pp. 298-303.
- [71] Coentro, S., Trindade, R., Candeias, A., Mirão, J., Silva, R., Muralha, V., 2012. "Chemical characterisation of 15-16 th c. Hispano-Moresque azulejos: Monastery of Santa Clara-a-Velha in Coimbra". *Caderno do ciclo de conferências Azulejar.Portugal*.
- [72] Qualidade, I.P., 2004. "EN ISO 10545-3. Determinação da absorção de água e da porosidade aberta".
- [73] Santos, T.P., Vaz, F.M., Pinto, M. L., Carvalho, A.P., 2012. "Porosity characterization of old Portuguese ceramic tiles". *Construction and Building Materials*, 28, pp. 104-110.
- [74] Pereira, S., 2011. "Physical-chemical characterization of historic Portuguese tiles". LNEC, Relatório LNEC 23/2011-NPC/NMM, 2011.
- [75] Carvalho, A., Vaz, M., Samora, M., Pires, J., 2006. "Characterization of ceramic pastes of Portuguese ancient tiles". *Materials Science Forum*.
- [76] Carretero, M., Dondi, M., Fabbri, B., Raimondo, M., 2002. "The influence of shaping and firing technology on ceramic properties of calcareous and non-calcareous illitic-chloritic clays". *Applied Clay Science*, 20, pp. 301-306.
- [77] Site: RRUFF Project Database. <http://rruff.info/>, (consultado 10.4.2014).
- [78] Meco, J., 1989. "O azulejo em Portugal". Publicações alfa. Lisboa.
- [79] Site: http://palaciodesintra.paginas.sapo.pt/Azulejos_files/AZ.RENASCENSA.jpg, (consultado 4.4.2014).
- [80] Site: http://www.webislam.com/media/2012/01/51114_alicatado_alhambra_big.png, (consultado 4.4.2014).
- [81] Site: <http://www.fotoaleph.com/Exposiciones/Marrakesh/50490096.jpg>, (consultado 4.4.2014).
- [82] Site: <http://www.museudelamego.pt/>, (consultado 4.4. 2014).

1. Técnicas decorativas dos azulejos Hispano-Mouriscos

1.1. Alicatado

A técnica do alicatado consiste em fragmentos individuais de placas vidradas monocromáticos, com tamanhos, cores e formas geométricas várias. Cada pedaço é aplicado parietalmente ou em pavimentos, de forma a criar um padrão geométrico muito complexo. Esta técnica esteve também em voga nos séculos XVI e XVII, mas pela sua morosidade acabou por ser substituída por outras técnicas posteriores [7]. Durante o séc. XIII, no território al-Andalus, o interior dos palácios era muito rico nos painéis coloridos. Alguns exemplos são o Quarto Real de Santo Domingo de Granada, séc. XIII ou o Salão dos embaixadores da Casa Real Vieja do palácio Alhambra, séc. XIV, figura I.2. [13]. No território português é possível encontrar este tipo de técnica no Palácio de Sintra, figura I.1.



Fig. I.1. Azulejos Hispano-Mouriscos produzidos com técnica de alicatado, Palácio de Sintra [79].



Fig. I.2. Azulejos Hispano-Mouriscos, exemplares da técnica alicatado, em La Alhambra, Espanha [80].

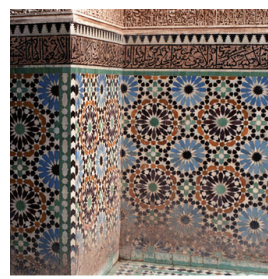


Fig. I.3. Azulejos Hispano-Mouriscos, exemplares da técnica alicatado, em Marrakesh, Marrocos[81].

1.2. Técnica de corda-seca

A técnica de corda-seca, do final séc. XV - início séc. XVI, é conhecida por uma espécie de “cloisonnée”, onde a separação das cores ou motivos decorativos é feita abrindo sulcos na peça que são preenchidos com óleo de linhaça e óxido de manganês. Este contraria a junção dos vidrados (hidro-solúveis) quando fundem a altas temperaturas na cozedura do azulejo. Assim, as cores dos vidrados ficam separadas criando diferentes motivos nas peças com temas vegetalistas e animalistas [1, 7, 8]. Após a cozedura, com a volatilização da gordura, os desenhos ficam contornados pelo escuro dado pelo manganês, evitando-se desta forma que a pasta ocre ou vermelha ficasse visível e interferisse na leitura da peça [1, 8]. Esta técnica tem origem histórica na Ásia Central onde foi desenvolvida, a partir do séc. IV, é trazida para o Sul da Europa por via árabe. Contudo, a designação pela qual é hoje conhecida encontra-se documentada na cidade de Sevilha, pelo menos desde 1558 [1]. Alguns exemplares desta técnica estão no Palácio Nacional de Sintra, figura I.4., e no Museu de Machado Castro, Coimbra [82].

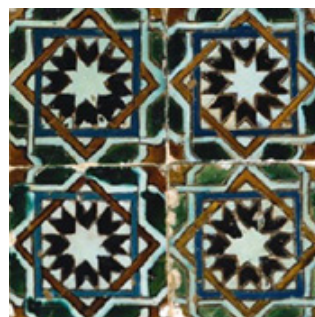


Fig. I.4. Azulejos Hispano-Mouriscos, exemplares da técnica de produção de “cuerda-seca”, Museu de Machado Castro, Coimbra [82].

1.3. Técnica de Aresta

Na técnica de aresta, a separação das cores (vidrado) é obtida pelo levantamento de arestas no corpo cerâmico. O corpo cerâmico é colocado num molde (madeira ou metal), negativo do padrão, que deixa demarcadas as linhas que formam a aresta. O resultado final nem sempre é perfeito, mas consegue-se uma produção com maior variedade de motivos, em maior número e em menos tempo. Esta técnica surge logo depois da corda-seca, por permitir uma redução do preço, devido a um maior número de produção e liberdade no tipo de padrão [1, 8]. Em Portugal, alguns exemplares desta técnica de aresta estão no Palácio Nacional de Sintra, figura I.5. No entanto, na literatura aparece a designação de uma técnica mista, por conter no mesmo azulejo aresta e corda seca. Um exemplo é a decoração fitomórfica, “alcachofras” com técnica mista aresta e corda seca, descrito por Meco, J., 1989 [78]. As técnicas de aresta e corda-seca, entre séc. XV-XVI, podem vir denominadas na literatura, como típicas do *mudéjares*, hispano-árabe ou hispano-mouriscas [8].



Fig. I.5. Azulejo hispano-mourisco, exemplar com técnica de produção de aresta, Palácio de Sintra [79].

1. Metodologias de análise

1. Caracterização química, morfológica e mineralógica

1.1. Lupa binocular

A superfície dos azulejos foi observada numa lupa binocular da marca *Leica* ICD com lente Planapo 1.0x – *Leica* 104471517. A iluminação da lupa binocular foi realizada por uma luz *Leica* KL1500 LCD, de intensidade 3000K. O registo de imagens é feito através do *software Leica FireCam*. Este equipamento pertence ao Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

1.2. Microscópio óptico

As amostras de secções polidas de vidrados e corpo cerâmico foram observados num microscópio óptico da marca *Zeiss* Axionplan2, equipado com uma fonte de luz de tungsténio, HAL 100, com uma câmara de alta resolução *Nikon DXM 1200F*. A escala para todas as objectivas é calibrada no *software* Nikon ACT-1.

1.3 Microscópio electrónico de varrimento com microanálise de raios X (SEM-EDS)

Na análise utilizou-se um equipamento de microscopia electrónico *HITACHI S-3700N* com um detector *Brucker Xflash 5010 SDD*. Todas as amostras foram cobertas com uma película de carbono, antes da observação e análise sobre uma atmosfera de vácuo. O modo de varrimento “backscaterring” foi usado nas imagens de SEM. O detector de EDX, apresenta uma resolução de 123eV em linhas K α do Mn. Os dados de EDX e a quantificação são arquivados através do *software Esprit1.9* da companhia Bruker. As medições da interface vidro/corpo cerâmico são realizadas directamente na imagem de SEM-EDS durante a análise, através do *software*. A espessura foi considerada pela distância entre o vidro e corpo cerâmico, numa zona em que aparece uma área heterogénea, onde é evidente a presença de um grande número de inclusões de minerais e pequenas bolhas de gás. Este equipamento pertence ao laboratório do centro HERCULES da Universidade de Évora.

1.4. Espectrometria de emissão de raios X induzida por partículas (μ -PIXE)

A caracterização química foi realizada com a técnica de indução de micro-partículas por emissão de raios-X (μ -PIXE) da marca *Oxford Microbeams OM150*, que fez sucessivos *scannings* de uma microsonda focada 3 x 4 μm^2 com 1 MeV de feixe de protões. A amostra de fragmentos é irradiada em vácuo e os raios-X produzidos são recolhidos numa janela de Be com espessura 8 μm num detector Si(Li), com cristais activos de área 80 mm^2 e resolução de 145eV. O sistema de configuração usado permite detecções eficazes a baixa energia de raios-X, tais como o Na. A operação e manipulação de base de dados, incluindo um mapeamento da distribuição elementar, é arquivada em código através do *software* OMDAQ e a análise quantitativa é realizada no programa DAN32. Este equipamento pertence aos laboratórios do ITN (Instituto Tecnológico Nuclear).

1.5. Micro-espectroscopia de μ -Raman

As análises de μ -Raman foram realizadas nas amostras de secção polida através de um espectrómetro de Raman do modelo *Labram 300 Jobin Yvon*. Para a aquisição dos espectros utilizaram-se dois lasers: de He-Ne com linha de excitação 632.8nm (17mW) e laser de estado sólido com linha de excitação 532nm (500mW). O laser foi focado com objectiva *Olympus*, de 50x ou 100x. A energia de laser, potência usada, pode ser alterada através de filtros neutros.

Este equipamento pertence ao Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

1.6. Difrakção de raios-X - DRX

A análise de difrakção de raios-X foi realizada numa pequena quantidade de amostra de corpo cerâmico de azulejos. Esta análise é realizada directamente na amostra sem uma preparação prévia, num equipamento do modelo *Brucker AXS D8 Advance*, com um difractómetro de design DAVINCI. Este é composto por um conjunto de espelhos Göbel e um detector LynxEye 1D. Neste estudo foi usada uma radiação $K\alpha$ Cu. Os padrões de difrakção foram recolhidos a partir de 5° a 80° 2θ num passo de tamanho $0,05^\circ$ 2θ , com uma voltagem de 40kV e potência de corrente 40mA. O *software* usado na aquisição de dados é DIFFRAC Measurement Center. Copyright © Bruker AXS 2009-2013, versão 3.0. O *software* de análise de espectros é X'Pert HighScore, versão 2.2 (2.2.0). Este equipamento pertence ao laboratório do centro HERCULES da Universidade de Évora.

1.7. Micro-análise por fluorescência de raios-X dispersiva de energias (μ -EDXRF)

As análises foram realizadas num espectrómetro da marca ArtTAX Pro (*Intax GmbH*) equipado com um feixe de raios X, numa ampola de molibdénio (Mo) de diâmetro 70 μ m. O potencial máximo de aparelho é 50kV e a intensidade máxima de corrente de 0,6 mA. O detector é um semiconductor de silício (XFlash) com uma resolução de 160eV a 5,9keV. Este equipamento detecta elementos de número atómico ≥ 13 (alumínio). A análise dos espectros obtidos foi realizada pelo *software ArtTAX Control*. As condições de análise utilizadas foram as seguintes: potencial de 40 kW, intensidade de corrente de 0,6 mA, tempo de aquisição de 360s. Este equipamento pertence ao Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

2. Caracterização física

2.1. Porosidade aberta e Densidade

O método experimental foi cumprido segundo os procedimentos do LNEC [73] com base no standard europeu EN-1936 European Standard. Os azulejos foram secos numa estufa (Thermo-Heraeus) a uma temperatura constante de $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ até uma massa constante. O peso dos azulejos secos foi registado (M1). Posteriormente foram colocados numa câmara em vácuo durante 24h. De seguida após as quais foi introduzida ainda em vácuo a água desmineralizada até que os azulejos permanecem totalmente submersos, durante mais 24h. De seguida foi restabelecida a pressão atmosférica e os azulejos permaneceram assim imersos por mais 24h. Posteriormente, foi efectuada uma pesagem com azulejos

imersos em água (M2) e outra pesagem já retirados da água, registado o peso (M3). O valor da porosidade aberta (P), Valor máximo de água absorvido (MWU), densidade real (DR) e densidade aparente (AD), foram obtidos através das equações seguintes:

$$DR = (M1-M2) / (M3-M2) \text{ (Kg.m}^{-3}\text{)} \quad \text{Eq.1}$$

$$P = (M3-M1) / (M3-M2) \text{ (\%)} \quad \text{Eq.3}$$

$$AD = [M1/(M3-M2)] \text{ (Kg.m}^{-3}\text{)} \quad \text{Eq.2}$$

$$MWU = [(M3-M1) / M1] \text{ (\%)} \quad \text{Eq.4}$$

O ensaio foi realizado num dos laboratórios do LNEC (Laboratório Nacional de Engenharia Civil), a uma temperatura ambiente de 20°C e HR (humidade relativa) de 59%.

2.2. Porometria por intrusão de mercúrio (MIP)

A análise de porometria por intrusão de mercúrio permite determinar indirectamente a distribuição do tamanho dos raios dos poros abertos em função do volume de mercúrio intrudido. Durante a análise é variada a forma controlada, a pressão de intrusão do mercúrio. Supondo que a geometria dos poros do material cerâmico é cilíndrica, o mercúrio (sendo considerado o ângulo de contacto de 140°), que será intrudido por pressão na capilaridade do material, onde a relação entre a pressão e o diâmetro de capilaridade é descrita pela equação de Washburn's , $p = [4\gamma \cos \theta / d]$, onde p é a pressão, γ é a tensão superficial da zona não molhada, θ é o ângulo de contacto, d é o diâmetro dos poros cilíndricos, que foram preenchidos pelo mercúrio na pressão à qual é aplicado.

As amostras de corpo cerâmico foram secas numa estufa (Thermo-Heraeus) a uma temperatura constante de 60°C±5°C até uma massa constante, e após arrefecimento num excicador foram pesadas numa balança analítica. O aparelho de porometria usado foi o modelo Quantachrome Autoscan, com uma faixa de pressão confirmada, que corresponde a uma medição de poros por MIP na gama dos 0,001µm a 5µm. O ensaio foi realizado num dos laboratórios do LNEC (Laboratório Nacional de Engenharia Civil), de acordo com o procedimento do LNEC LERO-PE15 que é baseado no standard americano ASTM D4404-84.

2.3. Capilaridade - Coeficiente de absorção de água e capacidade de imbibição

A análise de absorção de água foi determinada de acordo com a EN ISO 1045-3: determinação da absorção de água [72]. Os azulejos foram previamente secos numa estufa (Thermo-Heraeus) a temperatura constante de 60°C±5°C até uma massa constante. Posteriormente, estas amostras foram posicionadas num recipiente plano com água desmineralizada. A água atinge cerca de 0,2 cm de altura da chacota dos azulejos. O incremento de absorção de água foi monitorizado pela pesagem periódica das amostras até um peso constante (fase de saturação). O ensaio foi realizado num dos laboratórios do LNEC (Laboratório Nacional de Engenharia Civil), a uma temperatura ambiente de 20°C e HR (humidade relativa) de 59%.

3. Padrões de referência – Calibração para análise por μ -EDXRF

3.1. Composição dos padrões de cerâmica usados na calibração de análise por μ -EDXRF, na Universidade Nova de Lisboa – FCT.

Tabela II.1. Composição (%m/m) do padrão *Plastic Clay*.






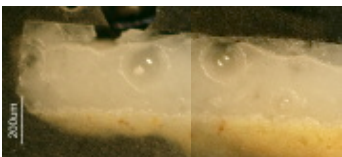


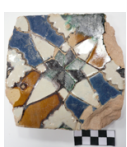
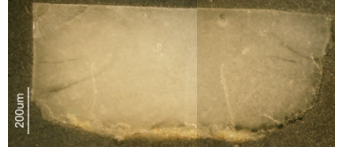






Plastic Clay	
Óxidos	% (m/m)
Al ₂ O ₃	27,02
CaO	0,10
Cr ₂ O ₃	0,017
Fe ₂ O ₃	1,69
Li ₂ O	0,046
MgO	0,59
MnO	0,015
K ₂ O	3,38
SiO ₂	57,01
Na ₂ O	0,20
SrO	0,022
TiO ₂	1,35
Total	91,44
OH	8,56

Tabela II.2. Composição (%m/m) do padrão *Brick Clay*.

Brick Clay	
Óxidos	% (m/m)
Al ₂ O ₃	20,80
CuO	0,23
Fe ₂ O ₃	12,94
MgO	1,25
K ₂ O	2,93
SiO ₂	52,07
Na ₂ O	0,18
TiO ₂	0,96
BaO	0,0482
Cr ₂ O ₃	0,0159
Li ₂ O	0,0152
SrO	0,0086
Total	91,45
OH	8,55



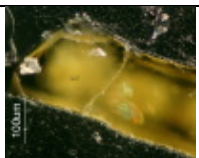
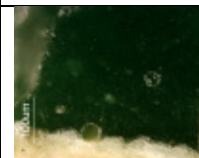



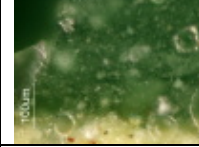


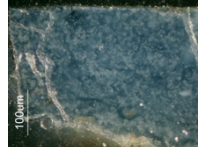

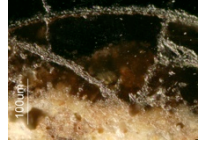
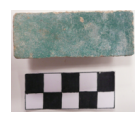
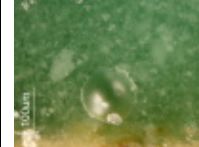
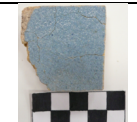

1. Observação das pastas e vidrados no microcópico óptico (M.O.) e lupa binocular

Tabela III.1. Imagens e dimensões dos azulejos TRL, com vidrados branco e corpo cerâmico observados na lupa binocular e microscópico óptico, M.O..

Amostra	Imagem	Dimensões (mm)	Vitrado Branco	Corpo cerâmico	
			M.O. (100x)	M.O. (50x)	Lupa (1.25x)
TRL01/231		L.: 108,50 A.: 116,0 E.: 22,1			
TRL011/10		L.: 83,9 A.: 110,1 E.: 22,9			
TRL01/226		L.: 129,1 A.: 110,8 E.: 21,0			
TRL011/09		L.: 40,0 A.: 117,5 E.: 15,5			

Legenda: L: largura; A: altura; E: espessura.

Tabela III.2. Imagens dos vidrados coloridos da colecção TRL, observação ao microscópico óptico, M.O.

Amostra	Imagem	Vidrados Coloridos M.O. (100x)			
		Azul	Âmbar	Verde	Castanho
TRL01/246					----
TRL01/231					
TRL01/226			----		
TRL011/12		----	----		----
TRL010/231			----	----	----

1. Caracterização química dos vidrados e corpo cerâmico, análise por μ -PIXE

1.1. Gráficos da composição química (%m/m) PbO versus SnO₂, dos vidrados da colecção TRL, através da análise por μ -PIXE.

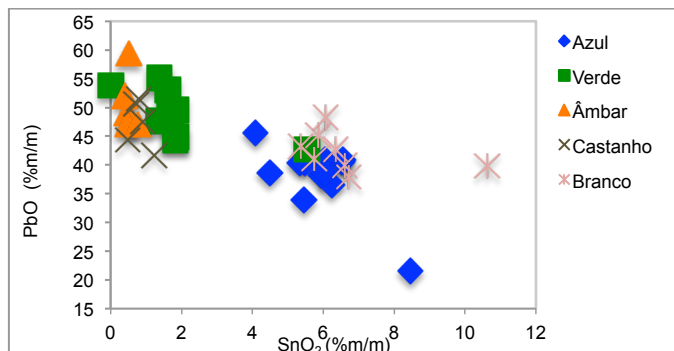


Fig. IV.1. Composição química (%m/m), PbO vs. SnO₂ em diferentes vidrados coloridos, da colecção TRL, através da análise por μ -PIXE.

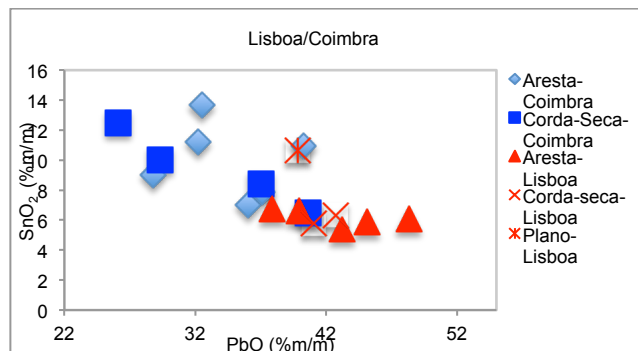


Fig. IV.2. Comparação da composição (%m/m) PbO vs. SnO₂ dos vidrados brancos, entre as colecções TRL e SCV, através da análise por μ -PIXE.

2. Caracterização química dos vidrados brancos e corpo cerâmico, análise por μ -Raman

2.1. Espectros de μ -Raman dos minerais encontrados nos vidrados brancos dos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL.

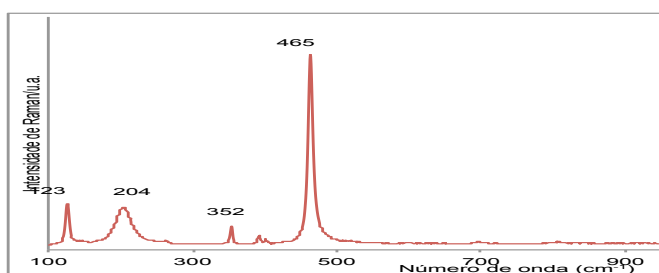


Fig. IV.3. Espectro de μ -Raman do mineral de quartzo no vidro branco da amostra TRL011/10.

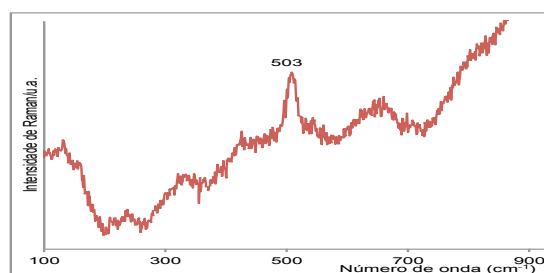


Fig. IV.4. Espectro de μ -Raman do mineral de anortite no vidro branco da amostra TRL01/246.

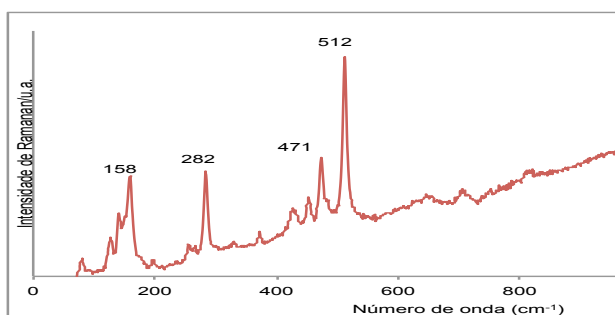


Fig. IV.5. Espectro de μ -Raman do mineral de ortoclase no vidro branco da amostra TRL011/10.

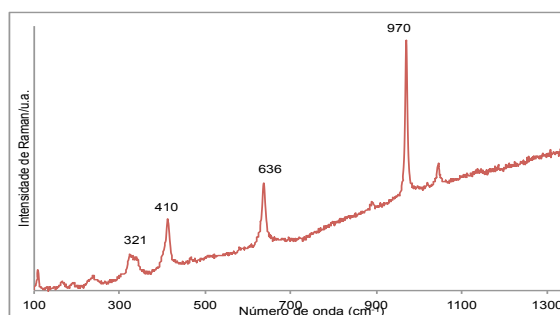


Fig. IV.6. Espectro de μ -Raman do mineral de wollastonita no vidro branco da amostra TRL10/231.

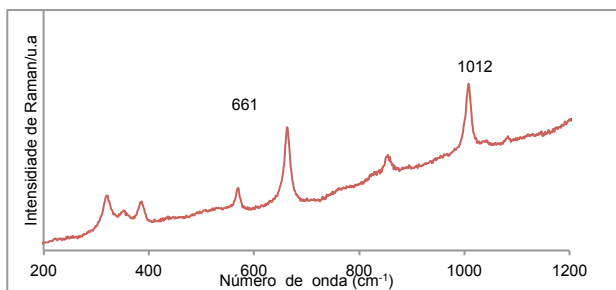


Fig. IV.7. Espectro de μ -Raman do mineral de diópsido no vidro branco da amostra TRL01/231.

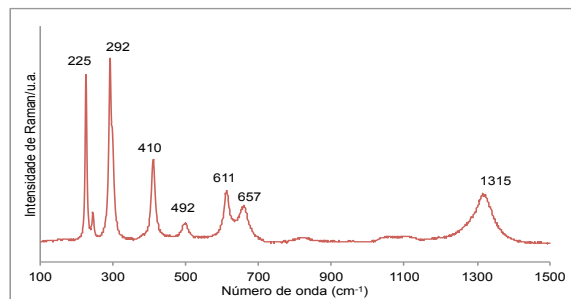


Fig. IV.8. Espectro de μ -Raman do mineral de hematite no vidro branco da amostra TRL01/225.

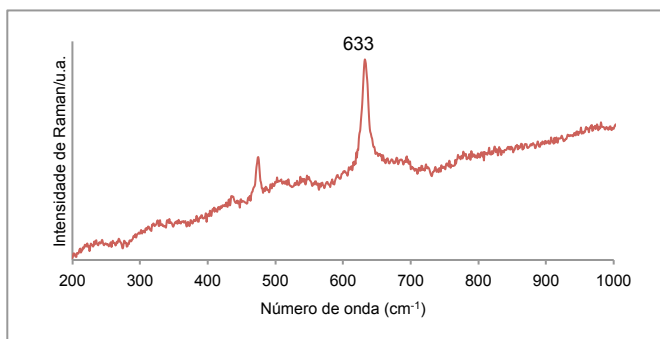


Fig. IV.9. Espectro de μ -Raman do mineral de cassiterite, no vidro branco da amostra TRL011/04.

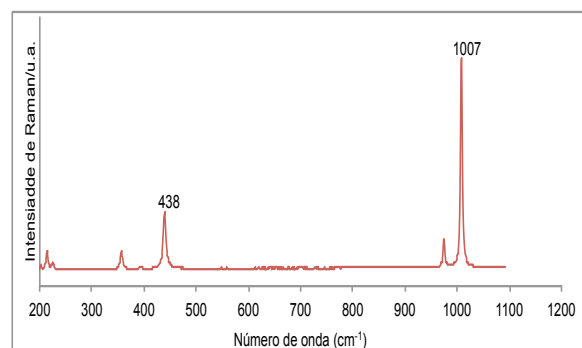


Fig. IV.10. Espectro de μ -Raman do mineral de zircônio (Zr) no vidro branco da amostra TRL011/04.

2.2. Espectros de μ -Raman dos minerais encontrados no corpo cerâmico dos azulejos Hispano-Mouriscos da coleção TRL.

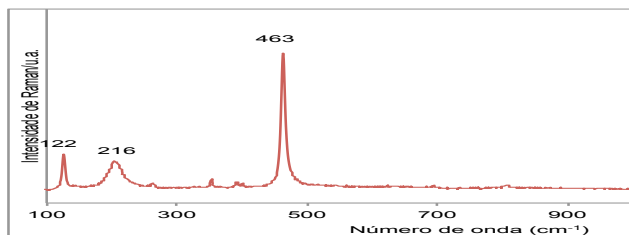


Fig. IV.11. Espectro de μ -Raman do mineral de quartzo na chacota da amostra TRL01/229.

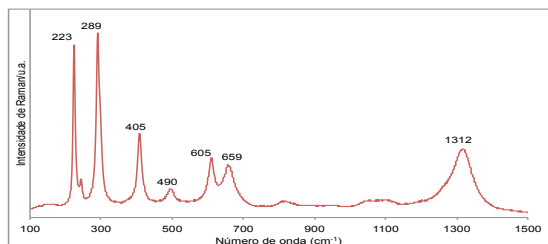


Fig. IV.12. Espectro de μ -Raman do mineral de hematite na chacota da amostra TRL01/229 .

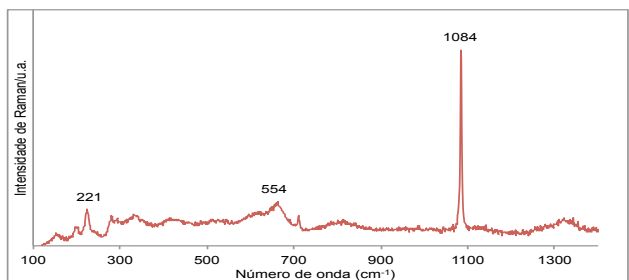


Fig. IV.13. Espectro de μ -Raman do mineral da calcite na chacota da amostra TRL011/04.

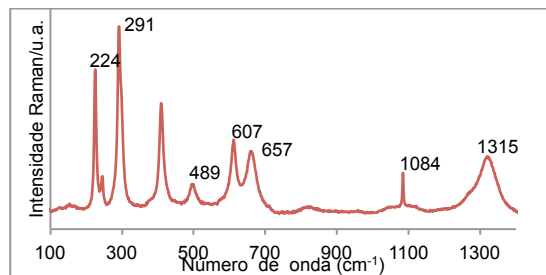


Fig. IV.14. Espectro de μ -Raman do mineral da calcite+hematite na chacota da amostra TRL011/04.

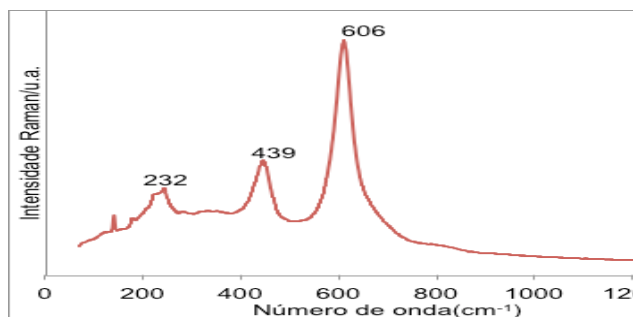


Fig. IV.15. Espectro de μ -Raman do mineral da rutilo na chacota da amostra TRL011/04.

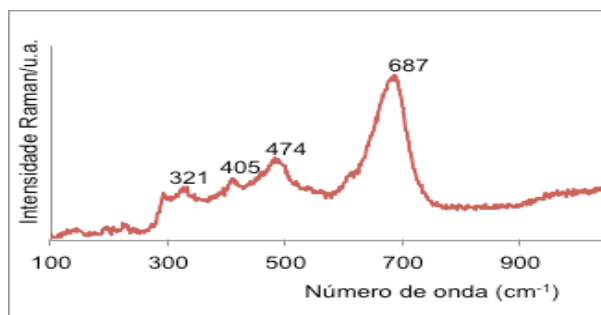


Fig. IV.16. Espectro de μ -Raman do mineral da magnetite na chacota da amostra TRL011/04.

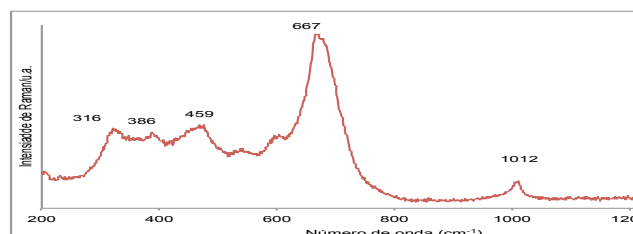


Fig. IV.17. Espectro de μ -Raman do mineral da diópsido na chacota da amostra TRL01/226.

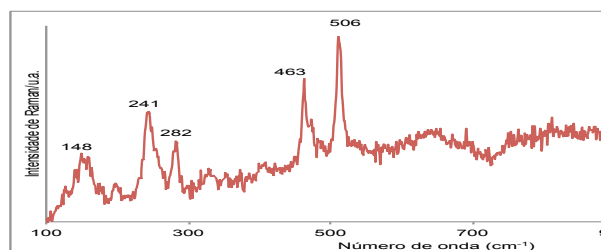


Fig. IV.18. Espectro de μ -Raman do mineral da albite na chacota da amostra TRL011/06.

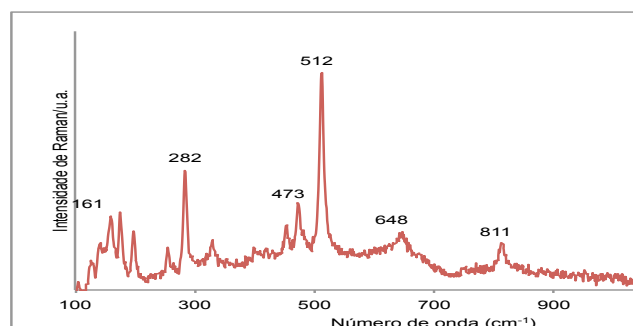


Fig. IV.19. Espectro de μ -Raman do mineral da ortoclase na chacota da amostra TRL01/234.

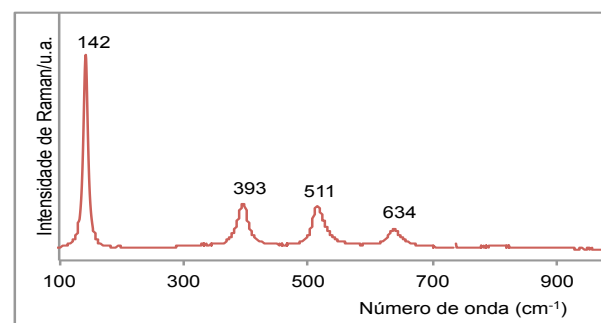


Fig. IV.20. Espectro de μ -Raman do mineral da anastase na chacota da amostra TRL01/246.

3. Caracterização mineralógica através da análise por difracção de raios X - DRX

3.1. Análise mineralógica por difracção de raios X – Corpo cerâmico dos azulejos TRL

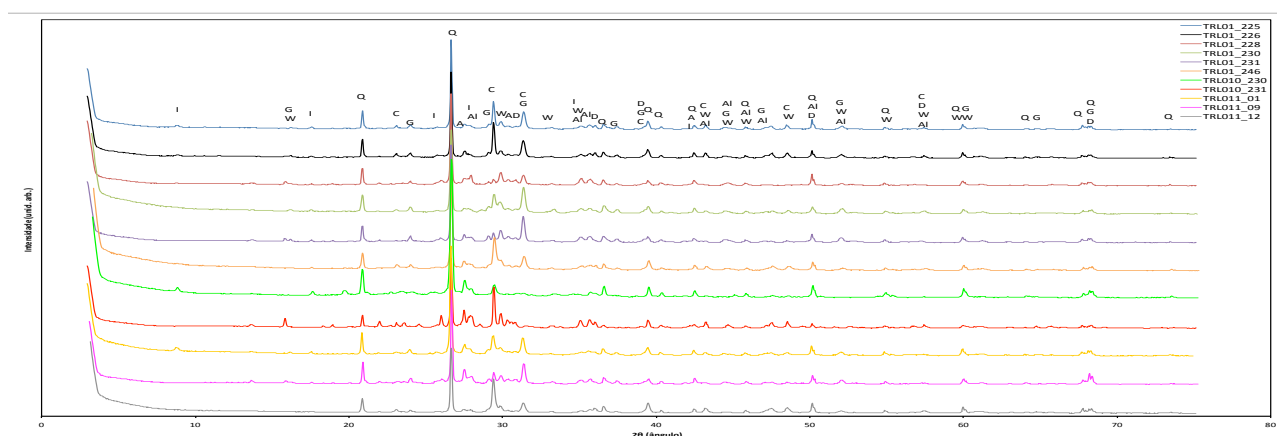


Fig. IV.21. Difractogramas de DRX das amostras de corpo cerâmico dos azulejos Hispano-Mouriscos da colecção TRL com os vários minerais identificados. Q=quartzo, C=calcite, A=anortite, G=gehlenite, D=diopside, I=ilite, W=wollastene, Al=albite.

1. Procedimento experimental – Reproduções

1.1. Matérias – Primas

1.1.1. Areia branca

- Características da areia branca (Areipor-APAH20): a areia foi recolhida num areeiro da zona de Benavente (Salvaterra de Magos). Os processos unitários aplicados são a lavagem e selecção de granulometria. As características de composição química (%m/m) são: 96%SiO₂, 1,50%Al₂O₃, 0,10%Fe₂O₃, 0,10%K₂O, 0,02%Na₂O, 0,01CaO, 0,01%MgO. As características físicas são dureza 6 mohs, pH – 7, densidade aparente (1,52 g/cm³), densidade real (2,61 g/cm³) e diâmetro médio (900µm). Dados do boletim técnico – areipor, Lda.



Fig. V.1. Imagem da areia branca (Areipor-APAH20).

1.1.2. Argila de Lisboa (Sant'Anna) - Análise por micro-fluorescência de raios-X de dispersiva de energias (µ-EDXRF).

Tabela V.1. Composição química (%m/m) com valores normalizados, da argila local (Sant'Anna) de Lisboa, calculada por µ-EDXRF.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	ZnO	Rb ₂ O	SrO
Mistura Sant'Anna	18,61	56,49	0,11	0,11	0,10	3,66	14,95	0,77	0,01	0,05	4,98	0,01	0,09	0,01	0,05

1.2. Procedimentos de manufatura – Corpo cerâmico

A argila da região de Lisboa (Sant'Anna) usada como matéria-prima nas reproduções do corpo cerâmico, foi sujeita a um processo de lavagem constante com água destilada, e um peneiramento inicial, numa granulometria de "Retsch" malha 2 (<2mm), na qual foram retiradas partículas contaminantes (plásticos, pedras, etc.). Após a lavagem, a argila ficou a secar à temperatura ambiente, a temperatura ≈30°C, durante vários dias. Quando o excesso de água foi retirado, a argila foi colocada a secar numa estufa, à temperatura de 60°C, durante 36h. A argila foi triturada e moída manualmente num almofariz de porcelana. O pó de argila foi peneirado manualmente ("Fritsch") em várias granulometrias de <0,5Mic. e <0,3Mic.. As restantes matérias-primas como areia e chamote sofreram o mesmo processo de secagem, moagem e peneiramento manual.

O chamote é um composto de pó cerâmico que resultou da moagem e peneiramento de um corpo cerâmico sólido, após a cozedura de uma quantidade de argila Sant'Anna (Lisboa), num forno elétrico à temperatura de 980°C. Antes desta cozedura a argila esteve a secar durante 48h numa estufa (WTCbinder) à temperatura constante de 60°C. Todas as reproduções do corpo cerâmico foram moldadas à mão com uma espessura de 2cm, comprimento ~2,5cm e largura ~2,5cm, após a mistura das argilas, areias e chamote, com água destilada. Estas ficaram a secar durante 5 dias à temperatura ambiente e depois numa estufa a 60°C, durante 24h.

1.3. Procedimento da manufactura – Frita estanífera sobre corpo cerâmico – R-20

1.3.1. Reprodução de estanato de chumbo/frita estanífera – Reprodução Cerâmica



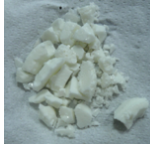
Para a produção de estanato de chumbo foram realizados vários ensaios, mas o que resultou foi:

- O ensaio em que o estanato de chumbo foi adquirido através dos reagentes comerciais PbO (Sigma-Aldrich) e SnO₂ (Aldrich) na proporção de 1:1. Estes reagentes foram moídos e colocados no cadinho de alumina, que foi ao forno num ciclo 5°C/min. até 950°C, com patamar de 1h. Após a cozedura o pó branco foi moído.
- Separadamente foi produzida uma frita em que o estanato de chumbo (1:1) foi adicionado a reagentes comerciais, como, o PbO (Sigma-Aldrich), o SiO₂ (Sigma-Aldrich), o NaCO₃(Sigma-Aldrich) e o KCO₃ (Sigma-Aldrich), pureza >99%. No total, foram preparadas três fritas com diferentes proporções, tabela V.2. Todos os compostos foram moídos antes de colocar num cadinho de alumina, juntamente com o pó branco de estanato de chumbo produzido anteriormente. O cadinho de alumina foi a cozer num forno eléctrico de atmosfera oxidante, num ciclo de cozedura 100°C/h até 1100°C, patamar de 6h.O arrefecimento foi feito num choque térmico em água. No total foram realizadas três experiências na produção de frita, em que um dos compostos é o estanato de chumbo sintetizado. A primeira frita continha, PbO, SiO₂ e estanato de chumbo (sem fundentes Na₂O e K₂O). Na segunda frita, houve adição de mais compostos (PbO, SiO₂, estanato de chumbo, K₂O e Na₂O), mas o vidrado ficou transparente. Na terceira frita, houve um aumento da quantidade de estanato de chumbo (opacificante), com os restantes elementos (PbO, SiO₂, K₂O e Na₂O). Todas as proporções dos reagentes químicos usados nas diferentes fritas de estanato de chumbo estão na tabela V.2.
- A frita resultante foi triturada e moída, para aplicar sobre o corpo cerâmico numa suspensão de água com um pincel. Após a aplicação da frita sobre o corpo cerâmico, R-20 (90% Sant'Anna+5%Chamote+5%Areia branca), na variante monocozedura(F-1C) e dupla cozedura(F-2C). As reproduções cerâmicas foram colocadas no forno eléctrico e o ciclo de cozedura 60°C/h até 120°C, 100°C/h até 1000°C, patamar 40 min, tabela V.3.

O forno eléctrico “Barracha” de atmosfera oxidante, usado neste estudo pertence ao edifício do VICARTE na FCT-UNL



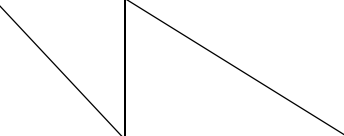



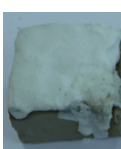
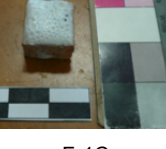

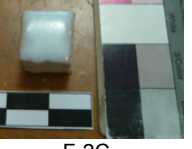
1.3.1.1. Síntese do vidrado a partir de uma frita

Tabela V.2. Produção de frita com estannato de chumbo.

Tabela 4.2: Produção de fritas com estanho de enameio.										
Receita	Reagente químico (%m/m)					Ciclo cozedura			Resultado	Imagens
						Temperatura		Tempo (h)		
	SiO ₂	PbO	SnO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Aquecimento	Arrefecimento			
F 1	46,5	46,5	7	--	--	1100°C	Água	100°C/h-- 1100°C/1100°C -6h/Água	Branco	
F 2	36	50	6,5	3,5	4	1100°C	Água	100°C/h/1100° C/1100°C- 6h/Água	Branco	
F 3	34	49	11	3	3	1100°C	Água	100°C/h- 1100°C/1100°C -6h/Água	Branco	

1.3.1.2. Reprodução cerâmica – frita estanífera branco

Tabela V.3. - Reprodução do corpo cerâmico com a frita estanífera aplicada.

Tabela 7.3. - Reprodução do corpo cerâmico com a tinta esmalter aplicada.							
Receita	Ciclo de cozedura		Resultados				Cor
	Temperatura (°C)	Tempo (h)	1 cozedura		2 cozeduras		
			Antes	Depois	Antes	Depois	
R - F1	1050°C	60°C/h até 1050°C, patamar 10min.					Branco (Não vitrifica)
R - F2	1050°C	60°C/h até 1050°C, patamar 10min.					
R - F3	1000°C	60°C/h até 120°C/, 100°C/h até 1000°C, patamar 40min.		 F-1C		 F-2C	Branco Opaco

1. Distribuição de estanho (Sn) nas reproduções F-1C e F-2C, através da análise por SEM-EDS

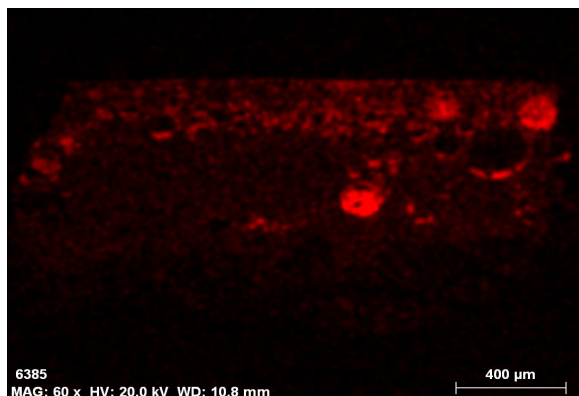


Fig. VI.1. Imagem de SEM-EDS com os agregados de Sn no vidro e interface da reprodução com monocozedura (F-1C).

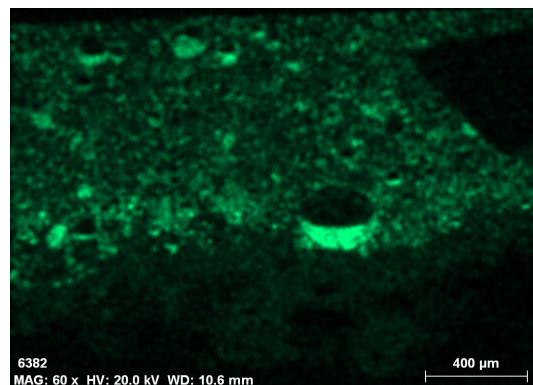


Fig. VI.2. Imagem de SEM-EDS com os agregados de Sn no vidro e interface da reprodução com monocozedura (F-1C).

2. Corpo cerâmico da reprodução, análise por microscópio óptico e SEM-EDS



Fig. VI.3. Imagem do corpo cerâmico C-2C (dupla cozedura), observação microscópio óptico, amp. 50x.

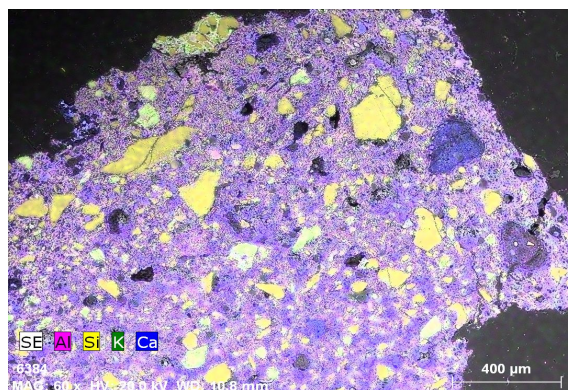


Fig. VI.4. Imagem de SEM-EDS com os elementos de Si, K, Ca, Al identificados no corpo cerâmico C-2C (2 dupla cozedura).

3. Análise por μ -Raman

3.1. Espectros de μ -Raman nas reproduções cerâmica, monocozedura(F-1C) e dupla cozedura(F-2C)

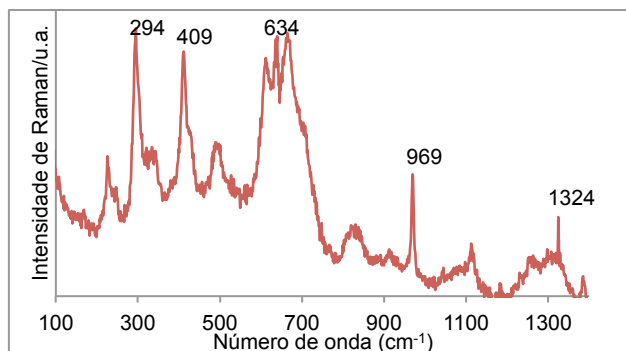


Fig. VI.5. Espectro de μ -Raman de hematite + wollastonite, na zona de interface.

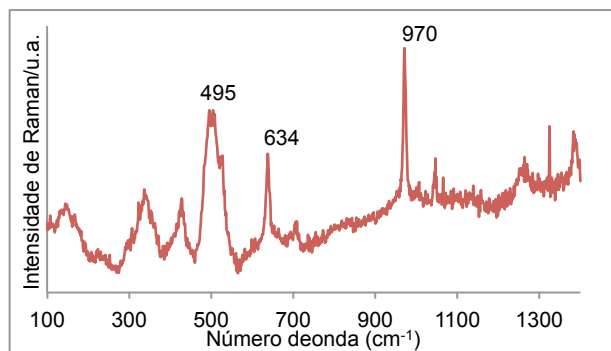


Fig. VI.6. Espectro de μ -Raman de wollastonite + leucite, na zona de interface.

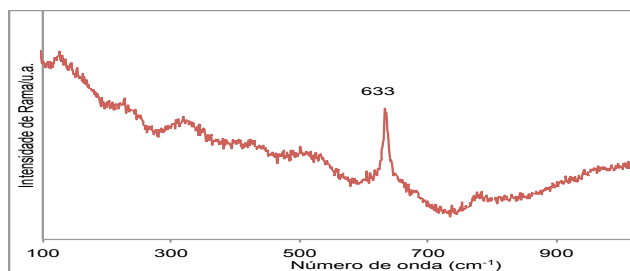


Fig. VI.7. Espectro de μ -Raman de cassiterite, na zona de interface.

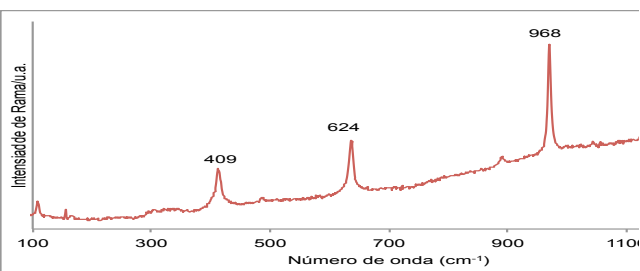


Fig. VI.8. Espectro de μ -Raman de wollastenita, na zona de interface.

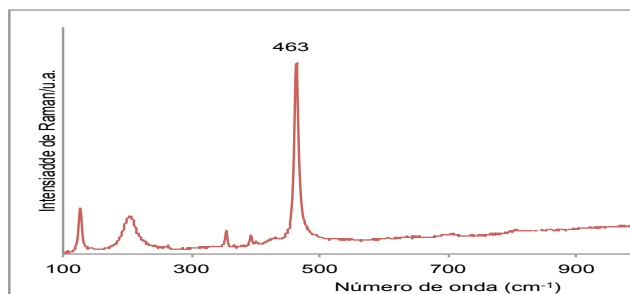


Fig. VI.9. Espectro de μ -Raman de quartzo, na zona de vidro.

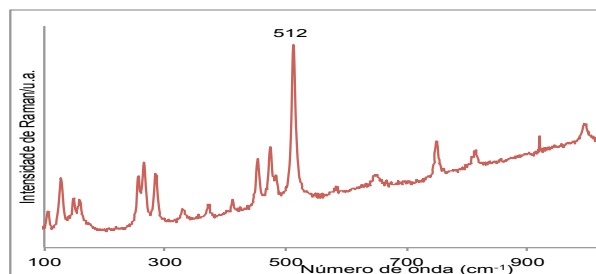


Fig. VI.10. Espectro de μ -Raman de ortoclase, na zona de interface.

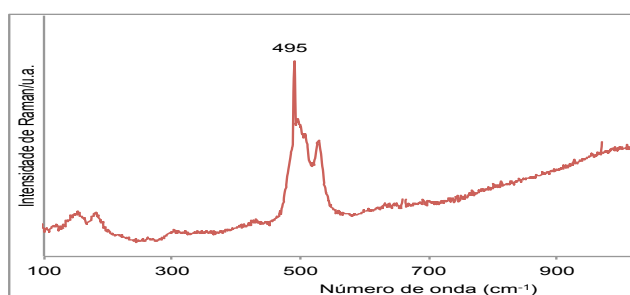


Fig. VI.11. Espectro de μ -Raman de leucite, na zona de interface.

4. Análise por difração de raios X – DRX

4.1. Reprodução de corpo cerâmico – Receita (90% Sant'Anna+5% Chamote+5% Areia branca) – R-20

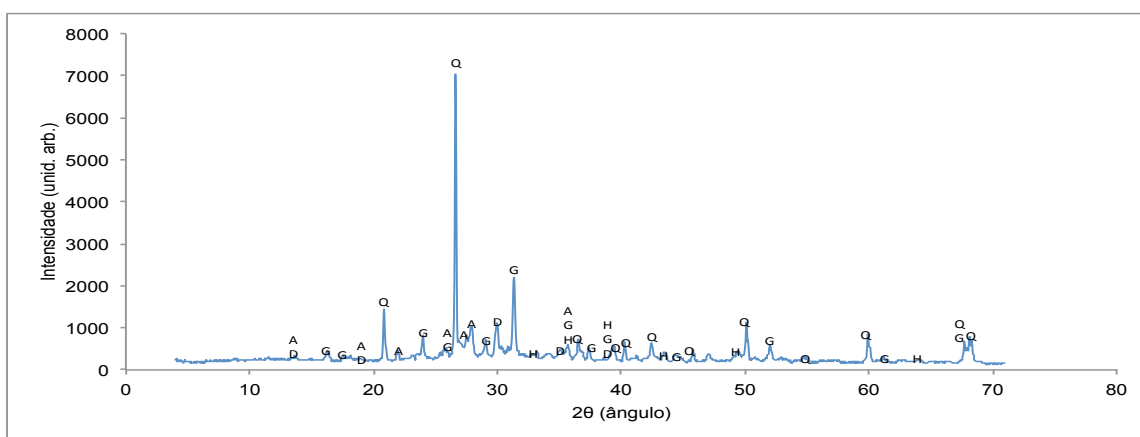


Fig. VI.12. Difractograma de DRX da reprodução de corpo cerâmico – R-20 (90% Sant'Anna+5% Chamote+5% Areia branca) com os vários minerais identificados. Q=quartz, H=hematite, A=anorthite, G=gehlenite, D=diopside.

